

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح – ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الفيزياء



مذكرة ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

فرع: فيزياء

تخصص: فيزياء المواد

من إعداد الطلبة:

\*بوغرارة إشراق\* سليمان كوتر\*

بعنوان:

دراسة الخصائص البنيوية والالكترونية والضوئية لأكسيد الزنك  
ZnO باستعمال نظرية دالية الكثافة DFT

نوقشت يوم: 2021/06/17 م

أمام لجنة الأساتذة المكونة من:

رئيسا	جامعة ورقلة	أستاذ محاضر أ	بن طويلة عمر
مناقشا	جامعة ورقلة	أستاذة محاضر ب	الداوي حفصة
مشرفا	المدرسة العليا للأساتذة بورقلة	أستاذة محاضر ب	بن كريمة يمينة
مساعد	المدرسة العليا للأساتذة بورقلة	أستاذ محاضر أ	سويقات عبد القادر

الموسم الدراسي: 2020 – 2021 م

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

قال تعالى: (( يرفع الله الذين  
أمنوا منكم والذين أوتوا العلم  
درجات)).

صدق الله العظيم

سورة المجادلة (11).

## الإهداء

أحمد الله عز و جل على منه و عونہ و عطائه لإتمام هذا البحث

صلي اللهم و سلم على النبي المصطفى

إلى الذي وهبني كل ما يملك حتى أحقق له آماله، إلى من كان يدفعني قدما نحو الأمام لنيل المبتغى، إلى الإنسان الذي امتلك الإنسانية بكل قوة، إلى الذي سهر على تعليمي بتضحيات جسام مترجمة في تقديسه للعلم، إلى مدرستي الأولى في الحياة.

أبي الغالي على قلبي أطال الله في عمره.

إلى التي وهبت فلذة كبدها كل العطاء و الحنان، إلى التي صبرت على كل شيء، التي رعنتني حق الرعاية و كانت سندي في الشدائد و كانت دعواتها لي بالتوفيق، تتبعتني خطوة خطوة في عملي، إلى من ارتحت كلما تذكرت ابتسامتها في وجهي نبع الحنان.

أمي أعز ملاك على القلب جزاها الله عني خير الجزاء في الدارين.

أسأل المولى لكما ظلا ظليلا و سعدا و فرحا قريبا ... ابنتكما كوثر

إليهما أهدي هذا العمل المتواضع لكي أدخل على قلبهما شيئا من السعادة إلى من هم سندي إخوتي "عبد الله و عادل"، إلى فراشاتي حبيبات قلبي أخواتي "فاطمة، شفاء، سمية، فريال، سناء و براعمهم"

كما أهدي ثمرة جهدي لأستاذتي الكريمة "بن كريمة يمينه" التي كلما تظلمت الطريق أمامي لجأت إليها و كلما دب اليأس في نفسي زرعت فيا الأمل لأسير قدما و كلما سألت عن المعرفة زودتني بها، لك مني جزيل الشكر أستاذتي.

إلى صديقتي الجميلة التي كانت لي بمثابة الأخت الحنون و السند و العون في مشواري الدراسي إشراق

إلى كل من يؤمن بأن بذور نجاح التغيير هي في ذاتنا و في أنفسنا قبل أن تكون في أشياء أخرى..

قال تعالى: "ان الله لا يغير ما بقوم حتى يغيروا ما بأنفسهم". (الآية 11 سورة الرعد)

الطالبة سليمانى كوثر

## الإهداء

أحمد الله عز وجل على منه وعونه لإتمام هذا البحث.

إلى من بلغ الرسالة.. وأدى الأمانة.. ونصح الأمة.. إلى نبي الرحمة ونور العالمين إلى منارة العلم.. إلى الأمي الذي علم المتعلمين.. إلى رسولنا و سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم.

إلى من كلله الله بالهبة والوقار.. إلى من علمني العطاء دون انتظار إلى من كان حبه اهتمامه قوام عزيمتي.. إلى ضياء حياتي.. إلى من أحمل اسمه بكل افتخار... أرجو من الله أن يمد في عمرك لتري ثمارا قد حان قطفها بعد طول انتظار

والدي العزيز أدامه الله لي (محي الدين).

إلى من وضع المولى سبحانه وتعالى الجنة تحت قدميها ووقرها في كتابه العزيز... إلى معنى الحنان و التفاني إلى من نذرت عمرها لدراستي.. إلى من كانت مصدر ثقتي.. إلى بسمة الحياة وسر الوجود

أمي الحبيبة أدامها الله لنا (سليمة).

إلى من كان دعائها سر نجاحي وحنانها بلسم جراحي إلى أغلى الحبايب جدتي العزيرة. (فاطمة وصفية)

إلى من رحل على الدنيا.. ولا زال حي في قلوبنا تغمده الله برحمته الواسعة جدي و خالي العزيز.

إلى من أرى التفاؤل بأعينهم.. والسعادة في بسمتهم.. إلى الوجوه المفعمة بالبراءة انتم من محبتكم أزهرت أيامي و تفتحت براعم الغد أمامي.. إلى من جبههم يجري في عروقي و يلهج بذكرهم.. شقيقاتي و أشقائي

(منتصر بالله، زكرياء، مروة، إكرام، فتح النور).

إلى من كانوا لي نعم السند و الأهل خالاتي و أخوالي أعمامي وعماتي.

إلى الإخوة والأخوات إلى من تحلو بالإخاء وتميزوا بالوفاء والعطاء إلى ينايع الصدق الصافي إلى من معهم سعدت برفقتهم في دروب الحياة الحلوة والحزينة سرت إلى من كانوا معي على طريق النجاح و الخير إلى كل من عرفت كيف أجدهم و علموني ألا أضيعهم.

صديقات الدراسة. (شريفة، منال، لينة، صليحة..)

إلى توأم روحي وبلسم شفائي إلى روحا التي رافقت حياتي إبتنا خالي وعمي (شفاء وسندس).

ولن أنسى أن أهدي صديقتي التي رافقتني في مشوار البحث.. أتمنى أن تكون في أعلى المراتب (كوثر).

كما لأنسى أن أتقدم بجزيل الشكر للأستاذة المشرفة بن كريمة بيمينه التي كانت بمثابة الأستاذة الحنونة الصبورة طيلة فترة بحثنا أطلب من الله عز وجل أن يطيل في عمرها ويزقها الصحة و العافية طول عمرها.

اللهم ليس اجتهداي إنما توفيقك وكرمك وفضلك علي، سلم الله طريقنا، و أتم علينا ما هو متوقع ليصبح حقيقة اللهم كما أنعمت فزد وكما زدت فبارك وكما باركت فتمم كما أتممت فثبت.

بوغرارة إشراق

# شكر وامتنان

قال الله تعالى في كتابه (لئن شكرتم لأزيدنكم).

الحمد لله ما تناهى درب ولا ختم جهد ولا تم سعي إلا بفضلته، الحمد لله على البلوغ ثم الحمد لله على التمام، الحمد لله على لذة الإنجاز، و الصلاة و السلام على سيدنا محمد صلى الله عليه و سلم.

ها نحن في لمساتنا الأخيرة من رسالتنا، و لا يسعنا إلا أن نتقدم بجزيل الشكر إلا الله عز وجل أولاً وأستاذتي **بن كريمة يمينة** الفاضلة ثانياً عن كل إسرارها و متابعتها الدائمة و كل المجهودات المبذولة طيلة هذه الفترة و الدعم المستمر و أرجو من الله عز وجل أن يضعها في ميزان حسناتها.

كما نتقدم بجزيل الشكر إلى الأستاذ المساعد لنا الدكتور سويقات عبد القادر.

كما نتقدم بجزيل الشكر إلى الأساتذة المناقشين الدكتور بن طويلة عمر رئيساً، الدكتورة الداوي حفصة مناقشا.

ونتقدما أيضاً بجزيل الشكر لكل من الدكتورين خلو عبد الرزاق و لمين خريفي على مجهوداتهم المبذولة.

و نشكر كذلك كل من قدما لنا معلومة وسقط في قلمنا سهواً إلى كل صديقاتي.

وفي الأخير لن ننسى أن نشكر أساتذة قسم الفيزياء فلهم جزيل الشكر على ما بذلوه طيلة مشوارنا الدراسي.

# قائمة المحتويات

## قائمة المحتويات

الصفحة	دراسة الخصائص البنيوية والالكترونية والضوئية لأكسيد الزنك المطعم بالمنغنيز
I	الإهداء.....
II	الإهداء 2.....
III	الشكر والعرفان.....
V	قائمة المحتويات.....
1	المقدمة.....
<b>الفصل الأول: عموميات على أكسيد الزنك ZnO</b>	
5	1.I مقدمة الفصل الاول.....
5	2.I الأكاسيد الناقلة الشفافة.....
5	1.2.I تعريفها.....
6	2.2.I تصنيفها.....
6	3.2.I أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة.....
7	1.3.2.I نوع n.....
7	2.3.2.I نوع p.....
7	4.2.I بنية الأكاسيد الناقلة الشفافة.....
7	1.4.2.I مواد ناقلة.....
8	2.4.2.I أنصاف النواقل.....
8	3.4.2.I العوازل.....
9	5.2.I معايير اختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة.....

## قائمة المحتويات

10	.....6.2.I خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة.....
10	.....1.6.2.I الخصائص الكهربائية.....
11	.....2.6.2.I الخصائص الضوئية.....
13	.....7.2.I مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة.....
14	.....8.2.I تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة.....
14	.....3.I أكسيد الزنك ZnO.....
14	.....1.3.I تعريفه.....
15	.....2.3.I خصائص أكسيد الزنك ZnO.....
15	.....1.2.3.I الخصائص البنيوية.....
18	.....2.2.3.I الخصائص الفيزيائية والكيميائية.....
19	.....3.2.3.I الخصائص الضوئية.....
19	.....4.2.3.I الخصائص الكهربائية.....
21	.....5.2.3.I الخصائص الميكانيكية.....
21	.....6.2.3.I الخصائص المغناطيسية.....
22	.....7.2.3.I الخصائص الكهروإجهادية.....
22	.....3.3.I العيوب في أكسيد الزنك ZnO.....
22	.....4.3.I تطبيقات أكسيد الزنك ZnO.....



## قائمة المحتويات

الفصل الثاني: نظرية دالية الكثافة DFT	
29	1.II. مقدم الفصل الثاني .....
29	1.2.II. معادلة شرودينغر للبلورة .....
31	2.2.II. التقريب الأدياباتيكى .....
32	3.2.II. تقريب هارتري- فوك .....
32	1.3.2.II. تقريب هارتري .....
34	2.3.2.II. تقريب فوك .....
34	4.2.II. نظرية دالية الكثافة DFT .....
35	1.4.2.II. نظرية توماس - فارمي .....
36	1.1.2.II. فعل التبادل المقترح من طرف ديراك .....
36	1.4.2.II. فعل الارتباط المقترح من طرف فيغنر .....
36	2.4.2.II. نظرية هوهنبارغ - كوهن .....
37	3.4.2.II. معادلة كوهن - شام .....
38	4.4.2.II. حلول معادلة كوهن - شام .....
41	5.4.2.II. تقريب كثافة الموضع LDA .....
41	6.4.2.II. تقريب التدرج المعمم GGA .....
42	7.4.2.II. تقريب أنجل وفوكسو .....
42	8.4.2.II. طريقة شبه الكمون .....
43	3.II. تعريف واستخدام برنامج Siesta .....
43	1.3.II. تعريف برنامج Siesta .....
45	3.II. تطبيق التدرج المرافق .....

## قائمة المحتويات

الفصل الثالث: نتائج الدراسة	
50	1.III. مقدمة الفصل الثالث.....
50	2.III. دراسة بنية أكسيد الزنك ZnO.....
50	1.2.III. بنية الخلية الأولية .....
52	2.2.III. طاقة تشكل أكسيد الزنك .....
54	3.III. الخصائص الإلكترونية.....
54	1.3.III. بنية عصابات الطاقة .....
57	2.3.III. كثافة الحالات الكلية و الجزئية .....
57	1.2.3.III. كثافة الحالات الكلية .....
58	2.2.3.III. كثافة الحالات الجزئية.....
59	4.III. الخصائص الضوئية .....
60	1.4.III. معامل الامتصاص.....
61	2.4.III. معامل الخمود .....
62	3.4.III. الموصلية الناقلية .....
64	4.4.III. الانعكاسية .....
65	5.4.III. قرينة الانكسار .....
65	6.4.III. الجزء التخيلي لثابت العزل .....

فهرس الأشكال

الصفحة	العنوان
<b>الفصل الأول: عموميات على أكسيد الزنك ZnO.</b>	
6	الشكل (1.I) مخطط أشباه الموصلات .....
8	الشكل (2.I) المواد التوصيلية و المقاومة للمواد الثلاثة .....
9	الشكل (3.I) حزم الطاقة للمواد (a) ناقله (b) نصف ناقله (c) عازلة.....
15	الشكل (4.I) بلورة أكسيد الزنك.....
15	الشكل (5.I) أكسيد الزنك على شكل مسحوق.....
16	الشكل (6.I) مختلف أنواع البنية البلورية لأكسيد الزنك.....
17	الشكل (7.I) التركيب البلوري المتراص لأكسيد الزنك.....
21	الشكل (8.I) رسم تخطيطي عصابات الطاقة لأكسيد الزنك.....
<b>الفصل الثاني: نظرية دالية الكثافة DFT</b>	
40	الشكل (1.II) مخطط نظرية دالية الكثافة DFT.....
<b>الفصل الثالث: نتائج الدراسة</b>	
51	الشكل (1.III) توضع ذرات الخلية الأساسية لأكسيد الزنك في الاحتمالات الثلاثة.....
55	الشكل (2.III) منطقة بريليون لبلورة من النوع wurtzite.....
55	الشكل (3.III) بنية عصابات الطاقة لأكسيد الزنك ZnO في الطور wurtzite.....

## قائمة المحتويات

56	الشكل (4.III) كثافة الحالات الكلية و الجزئية لأكسيد الزنك ZnO في الحالة المصمتة.....
59	الشكل (5.III) تفاعلات الإشعاع الكهرومغناطيسي مع المادة .....
60	الشكل (6.III) منحنى معامل الامتصاص لأكسيد الزنك ZnO.....
62	الشكل (7.III) منحنى معامل الخمود K.....
63	الشكل (8.III) منحنى الموصلية الضوئية لأكسيد الزنك ZnO.....
64	الشكل (9.III) منحنى معامل الانعكاس لأكسيد الزنك ZnO.....
65	الشكل (10.III) منحنى معامل الانكسار لأكسيد الزنك ZnO.....
66	الشكل (11.III) منحنى الجزء التخيلي لثابت العزل لأكسيد الزنك ZnO.....

## قائمة المحتويات

### فهرس الجداول

الصفحة	العنوان
<b>الفصل الأول: عموميات على أكسيد الزنك ZnO</b>	
6	الجدول (1.I) الأكاسيد البسيطة و المركبة.....
7	الجدول (2.I) أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة.....
10	الجدول (3.I) معامل الجودة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة.....
17	الجدول (4.I) بعض الخصائص الرئيسية لأكسيد الزنك.....
18	الجدول (5.I) الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأكسيد الزنك.....
19	الجدول (6.I) أهم الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك.....
21	الجدول (7.I) بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك.....
<b>الفصل الثالث: نتائج الدراسة</b>	
51	الجدول (1.III) ثوابت الخلية الأولية للأكسيد ZnO و مقارنتها مع نتائج نظرية و تطبيقية.....
53	الجدول (2.III) طاقة تشكل الزوج (Zn_O).....
56	الجدول (3.III) قيمة الفاصل الطاقي Eg و مقارنتها مع قيم نظرية و تطبيقية.....

## قائمة المحتويات

---

# المقدمة العامة

يعد علم الفيزياء من أهم العلوم وأقدمها الذي يشهد التطور التكنولوجي الذي نعيشه حاليا من خلال مجالاتها الواسعة، ودراستها للمفاهيم الأساسية كالقوة والطاقة... الخ. وذلك بطريقة ممتعة وسهلة مما حفزت العلماء و الباحثين على التوسع و الغوص في مجالاته و أصبحت واقعا لا يمكننا الاستغناء عنها يوم.

يتفرع هذا العلم إلى عدة فروع عديدة منها فيزياء الطاقة، الفيزياء النووية وفيزياء المواد وغيرها، تدرس هاته الأخيرة المعادن و المواد بصفة عامة وخاصة طبقا للقوانين الكلاسيكية و الكمومية.

فقد سلط العلماء كل الضوء على الأكاسيد الناقلة الشفافة في أوائل القرن التاسع عشر و بالضبط في عام (1902) قام العالم "كارل بادكر" بدراسة أول أكسيد الكاديوم . من هنا حظيت هاته الأكاسيد الناقلة الشفافة إهتماما من طرف الباحثين و العلماء لتمييزها بخصائص كهربائية فائقة (شفافية عالية في المجال المرئي و انعكاسية عالية في المنطقة تحت الحمراء). هذا ما جعلها عنصرا مهما في الصناعات التكنولوجية العديدة كاستخدامها في صناعة شاشات التلفاز، الخلايا الشمسية، محسسات الغاز و غيرها من الاستعمالات الكثيرة... الخ [ 1-5].

يعتبر أكسيد الزنك ZnO من الأكاسيد الناقلة الشفافة TCO التي وجدت اهتماما كبيرا، و جعلته نقطة بحث و دراسة لمجموعة كبيرة من العلماء و الباحثين لكونه أكسيد فريد من نوعه، حيث يتميز بشفافية عالية في المنطقة المرئية و التي تعتبر رئيسي في اختيارنا لدراسة هذا الأكسيد [1].

في هذا السياق وبالاستناد على الدراسات السابقة و البحوث سألغة الإنجاز، قمنا بتطرق إلى دراسة الخصائص البنيوية و الإلكترونية و الضوئية لأكسيد الزنك وفق نظرية دالية الكثافة (DFT)، باستعمال برنامج (SIESTA) و باستعمال أيضا تقريبي (GGA)، (LDA).

و لتبسيط هذه الدراسة نقسم هذا العمل إلى ثلاثة فصول و هي كالتالي:



### ❖ الفصل الأول:

تطرقنا في هذا الفصل إلى دراسة نظرية لمفهوم الأكاسيد الناقلة الشفافة و أهم مميزاتا و خصائصها الفيزيائية، الكيميائية، البنيوية، الضوئية..... و أهم تطبيقاتها المتعددة، ثم خصصنا الدراسة على أكسيد الزنك و دراسة خصائصه الفيزيائية، الكيميائية و الضوئية و أهم تطبيقاته.

### ❖ الفصل الثاني:

في هذا الفصل قمنا بالتعرف على نظرية دالية الكثافة (DFT) من خلال معادلة شرودينغر و معرفة التقريبات و التحسينات الموافقة لها من أجل إيجاد حلولها، كما تعرفنا على برنامج العمل SIESTA الذي تتم به الدراسة في الفصل الثالث و يعتمد كبرنامج للحساب، ومن خلاله يتم الحساب فيه على خصائص أكسيد الزنك.

### ❖ الفصل الثالث:

أما في هذا الفصل الثالث و الأخير، تم تحليل و مناقشة النتائج المتحصل عليها من طرف البرنامج المذكور سابقا و مقارنتها بالنتائج النظرية المدونة في الفصل الثالث و تأكيد الدراسات السابقة. وعليه تم جمع عدد كبير من الاستنتاجات.

- في الأخير نختتم عملنا هذا بملخص عامة و موجز قصير لنتائج المتحصل عليها و الأفاق المستقبلية ليكن بحثنا هذا نقطة بداية لبحوث و دراسات أخرى بغية التطوير في الميدان التكنولوجي.

### مراجع المقدمة العامة

- [1] بن كريمة يمينة: دراسة الخصائص البنيوية و الالكترونية لعناقيد المعادن النبيلة  $Ag_n$  و  $Au_n$  ( $n=2_9$ ) المتوضعة على سطح نصف ناقل (0001) ZnO، مذكرة دكتوراه، جامعة ورقلة، (2017).
- [2] م.ع منصور، ي.ح محمد: تأثير بعض عوامل التحضير على الخصائص البصرية لأغشية ZnO المرسبة بتقنية الترسيب البخاري الكيميائي (CVD)، مجلة التربية والعلم، المجلد 23، العدد 2، (2012).
- [3] ب.ك.محمد : دراسة بعض الخواص البصرية و الكهربائية لأغشية أكسيد الزنك المحضرة بطريقة التحليل الكيميائي الحراري، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد 30، العدد 6، (2012).
- [4] T. J. Coutts and D. L. Young and X. L : Characterization of Transparent Oxide , (1990).
- [5] N. M. Revindra and V. K. Sriva,” Infared Physice .“2281, (1982) .

عموميات حول أكسيد الزنك

ZnO

## 1.I. مقدمة

إن تعدد و تنوع خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة جعلت منها مواد مثيرة للاهتمام و أساسا للبحث و التطبيقات التكنولوجية على حد سواء فقد شرعت في توسيع عدة مجالات منها مجال الخصائص الضوئية و الخصائص الكهربائية و كذلك البنيوية. يعد أكسيد الزنك ZnO من أبرز هذه الأكاسيد و أكثرها استعمالا و يمكننا تصنيفه كمادة شفافة ذو نفاذية عالية ، يمتلك فجوة طاقة ممنوعة مباشرة و واسعة نسبيا حيث  $E_g > 3.3 \text{ eV}$ ، يعتبر أيضا أكسيد الزنك ZnO مرشح قوي في مجال إلكترون السبين و هو مادة لينة نسبيا تمتاز بفعل كهروإجهادي كبير من بين كل أنصاف النواقل، فمن بين التطبيقات الصناعية و التكنولوجية لأكسيد الزنك الخلايا الشمسية و الصمامات الباعثة للضوء. في هذا الفصل نُنح بصدد دراسة و جيزة للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) و التعرف على الخصائص المختلفة لأكسيد الزنك.

## 1.I. مقدمة

إن تعدد و تنوع خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة جعلت منها مواد مثيرة للاهتمام و أساسا للبحث و التطبيقات التكنولوجية على حد سواء فقد شرعت في توسيع عدة مجالات منها مجال الخصائص الضوئية و الخصائص الكهربائية و كذلك البنيوية. يعد أكسيد الزنك ZnO من أبرز هذه الأكاسيد و أكثرها استعمالا و يمكننا تصنيفه كمادة شفافة ذو نفاذية عالية ، يمتلك فجوة طاقة ممنوعة مباشرة و واسعة نسبيا حيث  $E_g > 3.3 \text{ eV}$ ، يعتبر أيضا أكسيد الزنك ZnO مرشح قوي في مجال إلكترون السبين و هو مادة لينة نسبيا تمتاز بفعل كهروإجهادي كبير من بين كل أنصاف النواقل، فمن بين التطبيقات الصناعية و التكنولوجية لأكسيد الزنك الخلايا الشمسية و الصمامات الباعثة للضوء. في هذا الفصل نحن بصدد دراسة وجيزة للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) و التعرف على الخصائص المختلفة لأكسيد الزنك.

## 2.I. الأكاسيد الناقلة الشفافة

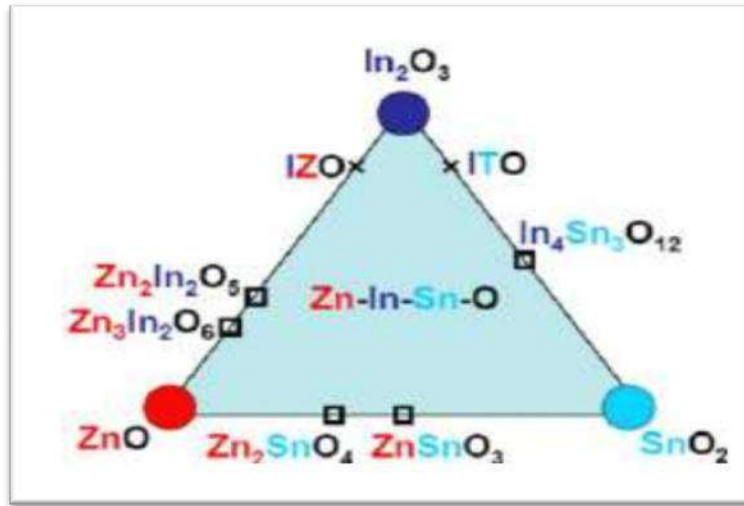
الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) و هي اختصار لكلمة "Transparent carrier oxides". في عام (1907م) اكتشف العالم "Karel Badeker" أول أكسيد الكاديوم CdO على شكل حجري [1]، فالأكاسيد الناقلة الشفافة هي عبارة عن أشباه موصلات تتكون من معدن متحد مع الأكسجين وتسمى بأشبه الموصلات الأكسيدية حيث تصاغ بالشكل  $(M_xO_y)$  [2].

بحيث:

M: معدن.

O: ذرة أكسجين.

X,y: أعداد ستكيومترية.



الشكل (1.I): مخطط أشباه الموصلات الشفافة [1].

### 2.2.I. تصنيفها:

تصنف الأكاسيد الناقلة الشفافة إلى نوعين بسيطة و مركبة حسب تركيبها:

- إذا كانت تحتوي على معدن واحد تسمى أكاسيد بسيطة.
- إذا كانت تحتوي على عدة معاد تسمى أكاسيد مركبة [3].

كما هو موضح في الجدول التالي:

NiO	CuO	أكاسيد بسيطة
CdIn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	BaTiO <sub>3</sub>	أكاسيد مركبة

الجدول (1.I): الأكاسيد البسيطة و المركبة [3].

### 3.2.I. أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة

تطعم الأكاسيد الناقلة الشفافة بنوعين من الشوائب doping و عليه تصنف إلى صنفين:

### 1.3.2.I. نوع n:

تكون الإلكترونات هي حاملات الشحنة الأغلبية لذلك تستخدم بكثرة في التطبيقات العملية.

### 2.3.2.I. نوع p:

تكون الثقوب هي حاملات الفجوات الأغلبية لذلك تستخدم بكثرة في تطبيقات الأكسدة الشفافة [2].

نوضح أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة في الجدول التالي:

TCO من نوع n	TCO من نوع p
ZnO	NiO
SnO <sub>2</sub>	PdO
TiO <sub>2</sub>	AgO

الجدول (2.I): أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة [2].

### 4.2.I. بنية الأكاسيد الناقلة الشفافة

تقسم الأكاسيد الناقلة الشفافة إلى ثلاثة أقسام [4]:

#### 1.4.2.I. مواد ناقلة:

في المواد الصلبة، يكون إنتقال الإلكترونات في هذه الحالة احتلال مستوى معين من الطاقة، أما في الفلزات يعود السبب إلى أن حزمة النقل مليئة بالإلكترونات و فجوة طاقة بينهما تكون صغيرة جدا تكاد تحمل، بحيث يستطيع من خلالها الإلكترون اجتيازها عن طريق اكتسابه طاقة مساوية له أو أكثر بسبب تداخل عصابة النقل (BC) وعصابة التكافؤ (BV).

2.4.2.I. أنصاف النواقل:

يعتمد التوصيل الكهربائي في هذه الحالة على كمية الطاقة المكتسبة من الإلكترونات الموجودة في حزم التكافؤ و مدى قدرتها

على اجتياز فجوة الطاقة المحظورة، التي تفصل بين عصابة النقل BC و عصابة التكافؤ BV.

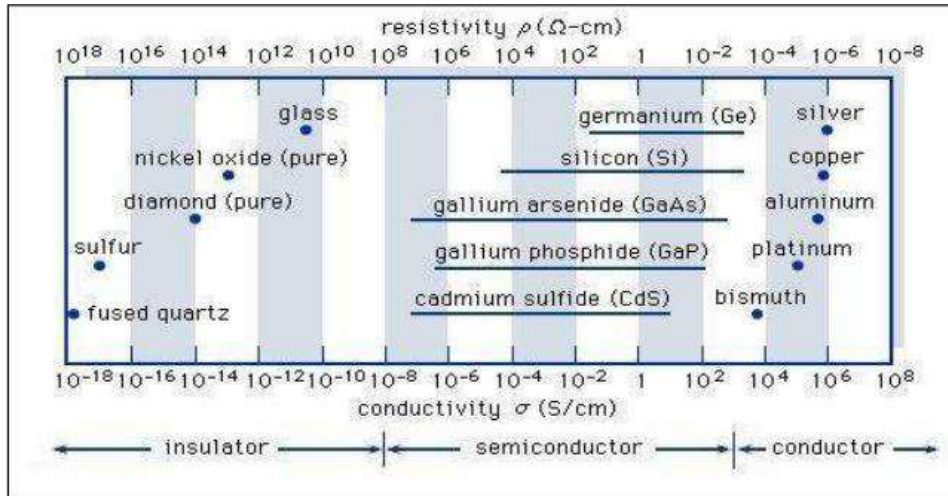
3.4.2.I. العوازل:

تكون فيها عصابة التوصيل (BC)، خالية تماما من الإلكترونات على عكس عصابة التكافؤ (BV)، التي تكون مملوءة

بالإلكترونات و فجوة الطاقة بينهما كبيرة جدا تفوق 5 eV.

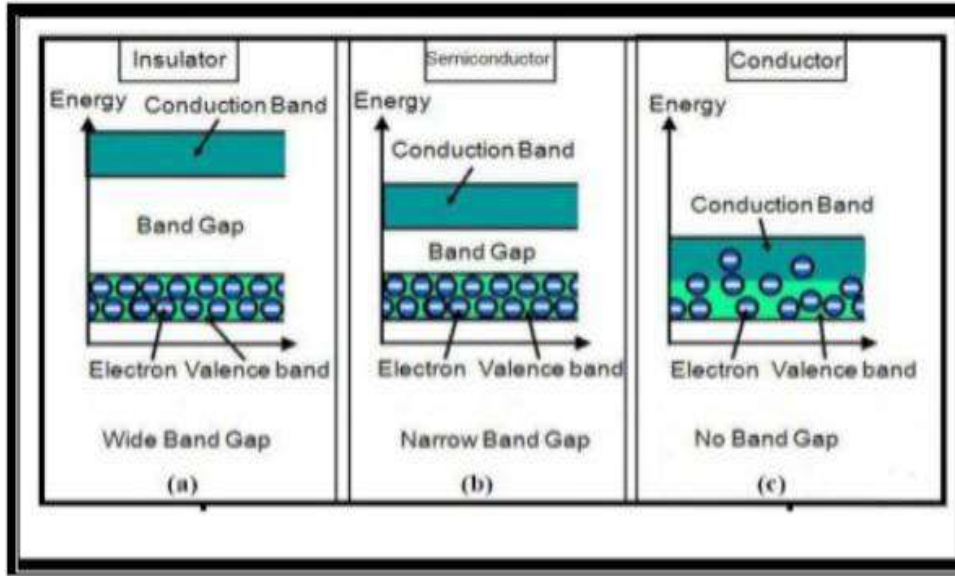
تتنسب TCO إلى أنصاف النواقل، لأن قيمة الفاصل الطاقي تقدر بـ 3 eV مما أكسبها ناقلية جيدة وشفافية عالية جدا. كما

توضحه الأشكال التالية:



الشكل (2.I): المديات التوصيلية و المقاومة للمواد الثلاثة [1].





الشكل (3.I): حزم الطاقة لمواد: (a) ناقل، (b) نصف ناقل، (c) عازلة [4].

### 5.2.I. معايير إختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة

لاختيار أفضل الأكاسيد الناقلة الشفافة قام العالم "G.R Gordon" باختبار معيار يربط الخصائص الضوئية و

الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة معا، يسمى هذا المعيار بعامل الجودة  $F_t/c$  حيث يمثل النسبة بين النفاذية  $T$  ومقاوميه السطح  $R$

يمثل الجدول أدناه معامل الجودة لبعض الأكاسيد الموصلة الشفافة [5-6]:

الأكسيد	معامل الجودة ( $\Omega^{-1}$ )
Zno:Fe	7
Cd <sub>2</sub> :SnO <sub>4</sub>	7
ZnO:Al	5
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :F	4
SnO <sub>2</sub> :F	3
ZnO:Ga	3
ZnO:In	2

الجدول (3.I): معامل الجودة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة [7].

### 6.2.I. خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة

تمتاز الأكاسيد الناقلة الشفافة بمجموعة من المميزات و الخصائص جعلت لها نطاقا واسعا جعلها تكتسب تطبيقات عديدة بمرور الزمن و تطوره نذكر منها [1].

#### 1.6.2.I. الخصائص الكهربائية

أهم الخصائص التي جعلت الأكاسيد الناقلة الشفافة خاصة كهربائية عالية و ممتازة هي الناقلية الكهربائية ( $\delta$ ) [8]، المقاومة السطحية ( $R_s$ )، الفاصل الطاقي ( $E_g$ )... الخ [9].

## 2.6.2.I. الخصائص الضوئية

تعد هذه الخصائص للمواد الشفافة ذات أهمية شاسعة و واسعة جدا في المجالات المخبرية و الصناعية و غيرها. فعند سقوط شعاع ضوئي على مادة شبه ناقلة، فإن هذه الأخيرة تمتص جزء منه و تعكس جزء آخر و جزء منه ينفذ و تتمثل هذه الخصائص في ثلاثة ظواهر [10]:

❖ النفاذية T و الامتصاصية A:

يمكن معرفة الخواص الضوئية للمادة بمعرفة دالة السماحية  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + \epsilon_2(\omega)$ ، حيث  $\epsilon_2(\omega)$  الجزء التخيلي و الذي يميز امتصاص المادة للضوء أما  $\epsilon_1(\omega)$  الجزء الحقيقي فهو يميز انتشار الضوء داخل المادة.

❖ الانعكاسية R:

تعرف الانعكاسية R بأنها النسبة بين شدة الضوء (الشعاع) المنعكس  $I_R$  أثناء سقوط حزمة ضوئية ذات طول موجي معين على سطح ما و شدة الضوء (الشعاع) الساقط  $I_0$ .

في حالة ما إذا كان الشعاع الساقط عموديا فان تأثير الانعكاس على شدة الشعاع المنعكس  $I_R$  تعطى بـ :

$$R = \frac{(n-1)^2 + K^2}{(n+1)^2 + K^2} \quad (1.I)$$

حيث:

n: معامل الانكسار.

k: معامل الخمود.

عند  $k=0$  نجد:

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (2.I)$$

في حالة  $n=0$

$$R = 1 \quad (3.I)$$

و الثلاث ثوابت تتمثل في:

❖ معامل الخمود  $k$ :

هو عبارة عن كمية ما تمتصه الكترونات المادة من طاقة فوتونات الإشعاع الساقط عليها.

و يعطى معامل الخمود وفق العلاقة التالية:

$$K(\omega) = \left[ -\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.I)$$

$\varepsilon_1(\omega)$ : الجزء الحقيقي لثابت العزل.

$\varepsilon_2(\omega)$ : الجزء التخيلي لثابت العزل.

❖ معامل الانكسار  $n$ :

الانكسار هو خاصية بصرية لمادة لها معامل انكسار يعتمد على الاستقطاب و اتجاه انتشار الضوء، يتم قياس الانكسار على أنه

الفرق بين مؤشرات الانكسار العادية و الغير عادية.

يمكن حساب معامل الانكسار من العلاقة الآتية:

$$n(\omega) = \left[ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5.I)$$

$\varepsilon_1(\omega)$ : الجزء الحقيقي لثابت العزل.

$\varepsilon_2(\omega)$ : الجزء التخيلي لثابت العزل.

❖ معامل الامتصاص  $\alpha$ :

يترجم انتشار الضوء داخل المادة بسبب امتصاصها لشعاع الضوء الساقط تعطى بالعلاقة الآتية:

$$\alpha(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega) \cdot \omega}{c \cdot n} \quad (6.I)$$

حيث:

$\varepsilon_2(\omega)$ : الجزء التخيلي لدالة السماحية.

$\omega$ : التواتر.

$c$ : سرعة الضوء في الفراغ.

$n$ : معامل الانكسار.

### 7.2.I. مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة

- ذات فجوة طاقة واسعة (فاصل طاقي واسع).
- نفاذية عالية في المنطقة المرئية VIS.

- انعكاسية عالية في المنطقة تحت الحمراء UR.
- امتلاك إلكترونات حرة لعصابة التكافؤ تركيزا عاليا [1، 11].

### 8.2.I. تطبيقات الأكسيد الناقل الشفافة

- استخدامها في متحسسات الغازات.
- استخدامها في صناعة شاشة العرض المسطحة.
- تستعمل في منظومات الخلايا الشمسية [1، 11].

### 3.I. أكسيد الزنك ZnO

#### 1.3.I. تعريفه:

هو مادة موجودة في شكلها الطبيعي تحت اسم (zincite) [12] ، و هو مركب لا عضوي ذو الصيغة الكيميائية (ZnO)، يعتبر ذلك الأخير مادة غير سامة بعكس ما نجد عليه مركبات الكاديوم (CdO)، و يكون على شكل مسحوق عديم الرائحة ذو لون أبيض يميل إلى الاصفرار عند التسخين بسبب التشوهات الشبكية، كما أنه يعد مادة شبه موصلة ينتمي إلى مجموعة الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO<sub>S</sub>) من النوع السالب (n-type)، من أهم مزاياه كونه غير قابل للاحتراق أو الانفجار في حالة وجود حريق وخاملا نسبيا تجاه الكائن البشري، كما يمكن إذابة أكسيد الزنك في حامض الخليك و الحوامض المعدنية و كربونات الألمونيوم و الهيدروكسيدات القلوية، و بالتالي فهو أكسيد أمفوتيري لا يذوب بسرعة في الماء [13].

يتشكل أكسيد الزنك عندما يتعرض الزنك المعدني للهواء فيعطي طبقة واقية تحمي بقية المعادن [12]، فيمكن استخلاصه من أملاح الزنك أو من كربوناته أو نتراتيه بواسطة التهشيم الحراري [1].



الشكل (5.I): أكسيد الزنك شكل مسحوق [14].



الشكل (4.I): بلورة أكسيد الزنك [14].

### 2.3.I. خصائص أكسيد الزنك ZnO

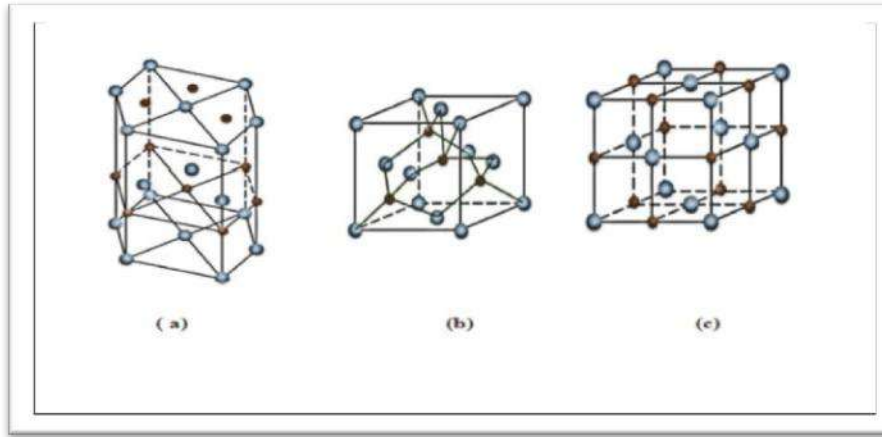
ينتمي أكسيد الزنك إلى فئة الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) مما جعله يكتسب خصائص نذكر منها:

#### 1.2.3.I. الخصائص البنيوية

تتبلور بنية أنصاف النواقل المجموعة الثانية – السادسة (II-VI) في الجدول الدوري بصفة عامة إما في بنية (CFC) أو في بنية (HC) Wurtzite، و يمكن أن يوجد أكسيد الزنك ZnO في الطبيعة على شكل مسحوق (poudre) أو بلور صلب (crystal massif) [15]، و تبعاً لشروط التحضير يكون التركيب البلوري لأكسيد الزنك على شكل ثلاثة تراكيب مختلفة:

1. سداسي متراس (Hexagonal wurtzite).
2. مكعب (Cubic-blend).
3. ملح صخري (Rock salt) [16].

كما هو موضح في الشكل التالي:



الشكل (6.I): مختلف أنواع البنية البلورية لأكسيد الزنك [16].

Cubic zinc-blend : (c) Rock salt : (b) Hexagonal Wurtzite : (a)

في الظروف العادية، تكون البنية السداسية هي الأكثر استقرارا تيرموديناميكيا التي تنتمي إلى مجموعة الفضاء  $P6_{3mc}$  في حين يتم الحصول على الشكل \*Zinc blend\* في حالة نمو الطبقات فوق ركائز ذات تماثل مكعبي، أما في الحالة الأخيرة فنحصل على \*Rock salt\* تحت ضغوط عالية نسبيا [17].

من بين هذه الأنواع تعد البنية السداسية الأكثر استقرارا ووجودا في الطبيعة من غيرها، تمتلك هذه البنية ثوابت شبكية ذات القيم  $(a=b=3.249\text{Å})$  و  $(c=5.207\text{Å})$  و القيمة  $(c/a)$  قريبة جدا من القيمة المثالية للخلية السداسية و التي تساوي  $(1.633\text{Å})$  [18].

كما يمكن أن نلخص أهم الخصائص لأكسيد الزنك في الجدول الموالي:



البنية السداسية	الخصائص
81.37	الكتلة المولية (g/mol)
5.67	الكثافة (g/cm <sup>3</sup> )
1970	نقطة الانصهار (C°)
2360	نقطة الغليان (C°)

الجدول (4.I): بعض الخصائص الرئيسية لأكسيد الزنك [19].

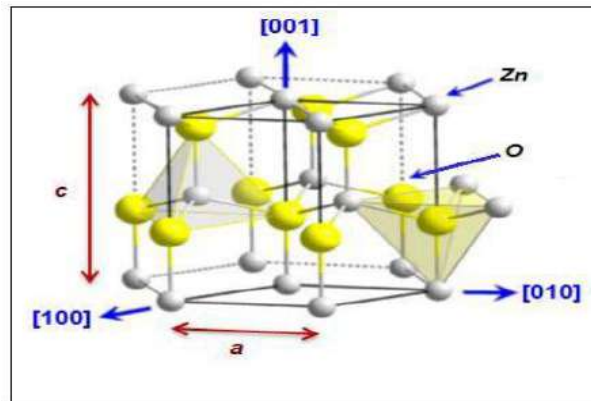
حيث تتموضع ذرات الزنك و الأكسجين في البنية السداسية كالتالي [20]:

$$\text{Zn}^{2+}: (0 ; 0; \frac{3}{8}) ; (\frac{2}{3} ; \frac{1}{3} ; \frac{7}{8})$$

$$\text{O}^{2-}: (0 ; 0 ; 0) ; (\frac{2}{3} ; \frac{1}{3} ; \frac{1}{2})$$

بحيث يحيط بكل ذرة زنك (Zn) 4 ذرات أكسجين (O) و العكس بالعكس [16].

توزيع ذرات (Zn) و (O) في البنية السداسية (Wurtzite) كما يظهر في الشكل التالي:



الشكل (7.I): التركيب البلوري المترص لأكسيد الزنك [16].

من جهة أخرى تحتل ذرات الزنك (Zn) و ذرات الأكسجين (O) نسبة 44% من حجم البلورة و تترك فراغ بنصف قطر قدره  $[20](0.95\text{\AA})$ .

### 2.2.3.I. الخصائص الفيزيائية و الكيميائية

يعتبر أكسيد الزنك ZnO من المركبات اللاعضوية ذو ناقلية كهربائية جيدة من نوع السالب n، كما يعد من المواد التي تمتلك نفاذية شفافة عالية تمتد من المنطقة المرئية و تنتهي عند المنطقة تحت الحمراء، أي أنه يكون انعكاسي في هاته المنطقة الأخيرة [10,1].

- يلخص الجدول أدناه أهم الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأكسيد الزنك ZnO.

الإسم	أكسيد الزنك
الرمز	ZnO
كتلة حجمية	5.642 g/cm <sup>3</sup>
كتلة مولية	81.389
نوع الشبكة	Wurtzite
درجة الانصهار	225 k
درجة الأيونية	0.616
تركيز الحاملات الذاتية	أكبر من 10 <sup>6</sup> cm <sup>3</sup>
الكثافة	5.67 g/cm <sup>3</sup>
طاقة الربط	60 mev
قرينة الانكسار	2.029 – 2.008

الجدول (5.I): الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأكسيد الزنك [1].

## 3.2.3.I. الخصائص الضوئية

يعتبر أكسيد الزنك ZnO ناقل أو مادة شفافة ذو نفاذية عالية في المجال المرئي و منطقة تحت الحمراء، كما تختلف نفاذية

ZnO من بنية إلى أخرى و التي تحدد من خلال الطريقتين (التجريبية \_ النظرية) [21].

$\epsilon_1=8.7$ $\epsilon_2=7.8$	ثابت العزل
$10^4 \text{Cm}^{-1}$	معامل الامتصاص
2.029-2.013	معامل الانكسار عند 590 nm
60 meV	الفاصل الطاقي
أكبر من 90%	النفاذية
1.9 - 1.8	معامل الانكسار عند 560 nm

الجدول (6.I): أهم الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك ZnO [21].

## 4.2.3. I الخصائص الكهربائية

يملك أكسيد الزنك فجوة طاقة ممنوعة مباشرة و واسعة نسبيا أي عند ( $E_g > 3.3 \text{ eV}$ ) بحيث تختلف هذه القيمة حسب

درجة الحرارة و طريقة التحضير حيث تكون محصورة بين ( $3.1 \text{ eV}$  و  $3.3$ ) تتأثر أيضا بنسبة التطعيم و سمك العينة [22].

يتم إنتقال الإلكترونات في أكسيد الزنك من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة التوصيل بطريقة مباشرة (انتشار مباشر للإلكترونات)

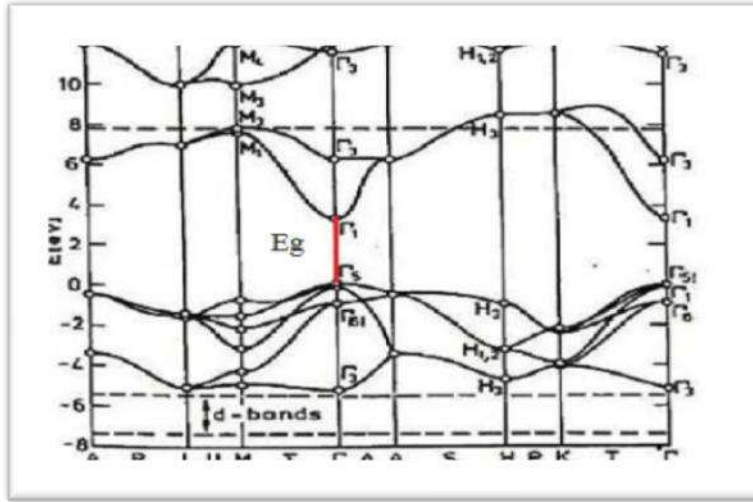
[23]، بالإضافة لذلك فهو يمتلك طاقة ارتباط كبيرة تقدر بـ: ( $60 \text{ meV}$ ) في درجة حرارة الغرفة، و هو ذو استقرارية كيميائية عالية

[24]. كما يمكننا تلخيص بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك في الجدول التالي:

مباشرة	طبيعة الفاصل الطاقي
3 eV	عرض الفاصل الطاقي
$3.34 \text{ eV} \neq 0.02$	عرض الفاصل الطاقي عند $300 \text{ K}^\circ$
N	نوع التوصيل
$0.28 m_0$	الكتلة الفعالة للإلكترونات
$0.6 m_0$	الكتلة الفعالة للثقوب
$3.7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	الكثافة عند BC
$1.16 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$	الكثافة عند BV
$2.2 \cdot 10^7 \text{ cm.s}^{-1}$	السرعة الحرارية للإلكترونات
$1.5 \cdot 10^7 \text{ cm.s}^{-1}$	السرعة الحرارية للثقوب
$10^6 \Omega \cdot \text{cm}$	المقاومية

الجدول (7.I): بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك [25].

و يوضح الرسم التالي عصابات الطاقة لأكسيد الزنك:



الشكل (8.I): رسم تخطيطي لعصابات الطاقة لأكسيد الزنك [26].

### 5.2.3.I. الخصائص الميكانيكية

أكسيد الزنك هو مادة لينة نسبياً مع صلابة من حوالي 4.5 درجة على مقياس موس، هذه الثوابت المرنة هي أصغر من تلك التي من أشباه الموصلات V-III، مثل الجاليوم القدرة الحرارية و الموصلية الحرارية المرتفعة، و التمدد الحراري و درجة حرارة انصهار عالية تعود بالفائدة على السيراميك، أكسيد الزنك لديه مدى حياة ضوئي طويل جداً، و هو من بين أنصاف أو أشباه النواقل التي لديه أعلى شدة كهرومغناطيسية فيمكن أن تقارن مع الجاليوم GaN et AlN، حيث تجعل هذه الخاصية منه مادة مهمة من الناحية التكنولوجية للعديد من التطبيقات [27-28].

### 6.2.3.I. الخصائص المغناطيسية

أكسيد الزنك ZnO مرشح قوي في مجال إلكترون السبين، فعندما نقوم بتطعيمه بالمعادلات الانتقالية مثل (المنغنيز Mn) تصبح لديه خاصية فير ومغناطيسية، حيث تعتبر أنصاف النواقل التي تحمل الخاصية الفيرومغناطيسية مهمة جداً في مجال إلكترونيك السبين [1].

## 7.2.3.I. الخصائص الكهروإجهادية

يتميز أكسيد الزنك بفعل كهروإجهادي الأكبر من بين كل أنصاف النواقل (ثابت العزل يساوي 8.7)، نتج ذلك عن البنية البلورية لأكسيد الزنك، و التشويه الناتج عن الإجهاد الخارجي يتحول إلى تيار كهربائي ذي قطبين قطب موجب يكون الجزء المشحون جزئياً بالشحنات الموجبة و القطب السالب الجزء الآخر الذي توجد به أغلب الأيونات [29].

## 3.3.I. العيوب في أكسيد الزنك ZnO

توجد عدة عيوب لأكسيد الزنك، نذكر بعضها على النحو التالي:

عيوب نقطية هي الفراغات، عيوب ممتدة تتمثل في الإخلاعات و عيوب مستوية هي الحدود البينية للحبيبات [1].

## 4.3.I. تطبيقات أكسيد الزنك ZnO

يمتاز أكسيد الزنك ZnO بالعديد من الخواص، مما جعل الباحثين يضعون له أهمية كبيرة في عدة مجالات نذكر منها:

- طلي الحديد (الفولاذ) للحفاظ من الصدأ.
- تستخدم في صناعة الدهانات الصبغية.
- تستخدم في صنع إطارات (أجزاء) السيارات.
- الخلايا الشمسية.
- حساسيات الغاز.
- الديودات (صمامات) الباعثة للضوء.
- المولدات الكهربائية [1، 10].



مراجع الفصل الأول

- [1] بن كريمة يمينة " :دراسة الخصائص البنيوية و الالكترونية لعناقيد المعادن النبيلة  $Au_n$  و  $Ag_n$  (n=2\_9) المتوضعة على سطح نصف ناقل (0001) ZnO، مذكرة دكتوراه، جامعة ورقلة. (2017).
- [2]M.Amara Saad " : Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour application photoniques, thèse de doctorat , Université Ferhat Abbas Setif, (2015).
- [3] N. Bouffa " : Elaboration et Caractérisation des nano poudres d'oxydes ( $SnO_2$ ) :thèse de magister , Université Mentouri Constantine,(2012).
- [4]رحيم احمد علي " : تحضير دراسة بعض الخصائص الفيزيائية للأغشية ( $cd_{1-x}Cr_xO$ ) الرقيقة ، رسالة الماجستير ، كلية العلوم جامعة ديالى العراق (2014).
- [5] N.Bobrik " : comparaison des effets antireffets du ( $SnO_2$ ) et ( $ZnO$ ) utilises comme couches antireflet sur les proprietes de la cellule a Homo-Jonction ) Memoir Magister , universite Mouloud Mammeri Tizi Ouzou(2013).
- [6] A.Douayra" : Contribution A L eutude Des Proprites Structurales. Optique et electriques Des couchesMincees De Loxide deZinc( $ZnO$ ) Dope (flour.Indisin.Alamineume et Neodyme) ، These de Doctorat , Mohamed,AGDAL(2013).
- [7]G.GORDEN Criteria For choosing Transparent conductors, Mrs Bulletin, vol 25, P52-57, (2000)



[8]T. K. SUBRAMANYAM B. SRINIVASULU and S. UTHANNA" ( physical properties of zincoxide films by dc Reactive Magmetron Sputteringat Different Sputtering Pressures) , Crystal Reserch Technology, Vol 35, P1193-1202, (2000).

[9]K. S. Ramaiah, V. S. Raja.Structural and electrical properties of fluorine doped tine oxide films prepared by spry-pyrollys technique, Applied Surface science, Vol 253, (2006).

[10]صديق ردينة .عبد الستار" : دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية  $Ni_{(1-x)}Zn_xO$  المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري) ، رسالة الماجستير ،كلية العلوم جامعة العراق،(2013).

[11]كاظم .مصطفى كاظم" : الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية  $(ZnO:V)$  , رسالة ماجستير، جامعة العراق ديالي (2011).

[12]م.ناجم الزكوم، " الكيمياء اللاعضوية " كتاب مترجم ، الجزء الثاني، (1988).

[13] TAABOUCHE Adel":Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et /ouchimique ,Université frères Mentouri Constantine ,These de Doctorat, (2015).

[14] س. رحمانى، ج. واسع" : تحضير و دراسة طبقات أحادية و ثنائية لأكسيد الزنك و أكسيد النيكل بطريقة الرش الكيميائي الحراري، مذكرة ماستر أكاديمي ، جامعة ورقلة ، (2017).

[15] N.A. Goryunova, "The Chemistry Of Diamand-Like Semiconductors", M.I.T Press (1965).

[16] F.Ynineb": Etude Et Realisation De Structures A Base D'oxyde De Zinc , These De Doctorat, Universite Des Freres Mentouri Constantine , (2015).

- [17] Fang-Guang Kuang, Xiao-Yu Kuang, Shu-Ying Kang. Ming-Min Zhong. Xiao-Wei Sun , "Materials Science In Semiconductor Processing" ,Vol 31, (2015).
- [18] J. K. Behera ": Synthesis And Characterization Of Zno Nanoparticles, M.Sc. Thesis, National Institute Of Technology, India, (2005).
- [19] R. C. Weast And M. J. Astle, "Hand Book Of Chemistry And Physics" , Crc Press, (1979).
- [20] K. H. Hellwege And O. Madelung. Landolt-Bornstein New Serie , Group Iii, 17a (Springer. Berlin. 1982).
- [21] G. M. Nam. M. S. Kwon. Al – Doped ZnO Via Sol Spin- Coating As A Transparent conducting Thin Film , journal of information Display, Vol. 10. N1. March, (2009).
- [22] F. Kermiche. A. Taabouche. F. Hanini.S. Menakh. A. Bouabellou And Y. Bouachiba" : Properties Of Al-Doped ZnO Thin Films Grown By Pulsed Laser Deposition On Si(100) Substrates",Int. J. Nanoparticles, Vol , Vol 6 .P 93, (2013).
- [23] ع. عباس إبراهيم ، ه. متى عبد الأحد " : الكترونييات أشباه الدوصلات، الجامعة الدستنصرية، (1990).
- [24] A.Hafdallah" : Etude Du Dopage Des Couches Minces De Zno Elaborés Par Spray Ultrasonique " , Thèse De Magister, Université De Constantine, (2007).
- [25 ] P. Sagar. M. Kumar. And R. M. Mehra " : Electrical And Optical Properties Of Sol-Gel Derived Zn:Al Thin Films, Material Science-Poland, Vol. 23. No. 3. P. 685, (2005).

[26] A. Rahal " : Elaboration Des Verres Conducteurs Par Deposition De Zno Sur Des VerresOrdinaires, Memoire De Magiter , Universite D'eloued , (2013).

[27] Noua Bouhssira " : Elaboration et caractérisation des couche minces d'oxyde de zinc par Evaporation , thèse de magister , université Mentouri Constantine, (2005).

[28] T . Brouri " : Elaboration et étude des propriétés électriques de couches mince et de nanofils de ZnO, Université paris-Est, (2011).

[29] H.L.Hartnagel, A.L.Dawar. A.K.Jain. and c. Jagadish, Semiconducting Transparent Thin Films, Institue of Physics publishing, Bristol, (1995).

# نظرية دالية الكثافة DFT

## 1.II. مقدمة

في بداية القرن التاسع عشر (19)، و في عام 1920 بالضبط وضع كل من "لولين توماس" و "انريكو فيرمي" نموذج نظرية دالية الكثافة (DFT)، التي يعتمد مبدؤها على صياغة و ترجمة المسائل الكمومية أي إعادة استبدال نظام متعدد الجسيمات إلى نظام أحادي الجسيمات.

تعتبر دالية الكثافة (DFT)، من أهم الطرق المستخدمة في علم الفيزياء و الكيمياء نظرا لاستعمالها في العمليات الحسابية الكمومية و هذا يعود لسبب إمكانية تطبيقها في مجالات عديدة متنوعة ذات تكلفة عالية وسرعة عالية، و مع ذلك لازالت تواجه صعوبات من أجل استخدامها لطرق التقليدية لحل معادلة شرودينغر، هذا ما جعلها تشهد تطورا ملحوظا في تعديلات للمفاهيم الأساسية في هاته الآونة الأخيرة.

## 1.2.II معادلة شرودينغر للبلورة

تعتبر معادلة شرودينغر هي منطلق كل الدراسات الكمية للنظام الكوانتي للبلورات، يوصف نظام الجسيمات ( أيونات + الكترونات) المتفاعلة بالمعادلة شرودينغر التالية:

$$H\psi = E\psi \quad (1.II)$$

H: يمثل الهاملتونيان.

$\psi$ : دالة الموجة.

E: طاقة النظام.

الهاملتونيان الكلي للجسملة يكون مؤلف من الطاقة الحركية لكل الجسيمات و طاقة التفاعل فيما بينها و عند الاقتضاء طاقة التفاعل مع الوسط الخارجي، عند غياب الحقل الخارجي يكتب الهاملتونيان:

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} \quad (2.II)$$

أي أن:

$$T_e = \sum_i \frac{P_i^2}{2m_i} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_i^2) \quad \text{الطاقة الحركية للإلكترونات .}$$

$$T_N = \sum_\alpha \frac{P_\alpha^2}{2M_\alpha} = \sum_\alpha -\frac{\hbar^2}{2M} (\nabla_\alpha^2) \quad \text{الطاقة الحركية للأنوية .}$$

$$V_{ee} = \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \left[ \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \quad \text{طاقة تفاعل إلكترون - إلكترون .}$$

$$V_{eN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} -\frac{e^2 z e}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad \text{طاقة تفاعل إلكترون - نواة .}$$

$$V_{NN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad \text{طاقة تفاعل نواة - نواة .}$$

المعاملات  $i$  و  $j$  خاصة بالإلكترونات.

المعاملات  $a$  و  $B$  خاصة بالأنوية.

$m$  و  $M$  كتل الإلكترونات و الأنوية على الترتيب.

$eZ_\alpha$  شحنة الانوية.

$$|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta| \text{ المسافة بين النواتين } \alpha; \beta.$$

$$|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha| \text{ المسافة بين النواة } \alpha \text{ والإلكترون } i.$$

$$|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \text{ المسافة بين الإلكترونين } i, j.$$

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \text{ مؤثر لابلاس.}$$

في حالة السكون معادلة شرودينغر تكون مستقلة عن الزمن:

$$H\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (3.II)$$

بحيث تمثل:

$\psi$ : دالة الموجة و تتعلق بكل إحداثيات الجسيمات (إلكترونات + أنوية)،  $E$  تمثل القيم الذاتية الموافقة.

معادلة شرودينغر لـ  $N$  ذرة تحوي  $3(1+Z)N$  متغير، مثلاً عندما  $Z=14$  في  $1 \text{ سم}^3$  يصبح لدينا  $10.2^{24}$  مجهول تقريباً، أي أن معادلة شرودينغر بهذه الكيفية مستحيلة الحل، لذلك وضعت عدة تقريبات لتبسيط هذه المعادلة نذكر منها.

## II.2.2. التقريب الأديباتيكي

يعتمد هذا التقريب على فصل حركة الإلكترونات عن الأنوية، والذي يأخذ بعين الاعتبار الاختلاف الكبير بين كتلة الإلكترونات و كتل الأنوية، حيث أن كتلة الإلكترون أقل بكثير من كتلة النواة في حين أن سرعة الإلكترونات أكبر بكثير من سرعة النواة. معناه إهمال الطاقة الحركية للنواة، بحيث تعتبر ساكنة أمام الإلكترونات و يؤخذ حد تفاعل الأنوية فيما بينها ثابت أي [1]:

$$T_{NN} = 0, V_{NN} = \text{cte}$$

أي يصبح الهاملتونيان الكلي للحملة مؤلف من هاملتونيان إلكتروني و هاملتونيان نووي على الشكل:

$$H = V_{NN} + H_e \quad (4-II)$$

بحيث:

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (5.II)$$

يسمى  $H_e$  بماملتونيان الالكترونات.

إذن معادلة شرودينغر للإلكترونات هي:

$$H_e \psi_e(r.R) = [T_e + V_{ee} + V_{eN}] \psi_e(r.R) \quad (6.II)$$

هذه المسألة الأخيرة لا يمكن حلها بالطرق الرياضية المعروفة لذلك نستخدم تقريب آخر يسمى تقريب هارترى-فوك.

### 3.2.II. تقريب هارترى-فوك

#### 1.3.2.II. تقريب هارترى

يعتمد تقريب هارترى، على نموذج الإلكترون المستقل أي أن كل إلكترون يتحرك منفرد في الحقل المتوسط المتولد عن الأنوية و باقي الالكترونات الأخرى، أي يتغير المشكل لدينا من عدد كبير من الالكترونات إلى إلكترون وحيد، و بالتالي يكتب الماملتونيان للحملة بالشكل [2]:

$$H = \sum_i H_i \quad (7.II)$$

مع أن:

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i \quad (8.II)$$

$$U_i(r_i) = - \sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi |r_i - R_k^0|} \quad \text{تمثل الطاقة الكامنة لإلكترون } i \text{ في حقل الأنوية}$$



$R_K^0$ : يمثل موضع الأنوية.

$$V_i(r_i) = -\frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|}$$

يمثل الكمون الفعال لهرتري

و تكتب المعادلة:

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r) \quad (9-II)$$

تكتب دالة الموجة الكلية للحملة كجداء دوال الحالة لكل الإلكترونات على الشكل:

$$\psi(r_1, r_2, \dots) = \prod_{i=1}^N \psi_i(r_i) \quad (10-II)$$

و تكتب الطاقة الكلية للحملة كمجموع الطاقات الموافقة لكل حالة الكترونية:

$$E = \sum E_i \quad (11-II)$$

إذن معادلة شرودينغر للإلكترونات تصبح:

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right] \Psi_i(r) = \epsilon_i \Psi_i(r) \quad (12-II)$$

فالحلول الناتجة تمثل القيم المتوسطة للطاقة لاختيار كيفي  $\Psi_i$  و ذلك حسب مبدأ التغير الذي ينص على أن  $\Psi_i$  المفضلة هي الموافقة لقيمة  $E$  الأصغرية.

معنى هذا أن الإلكترون  $j$  يأخذ الموضع  $r_j$  و يخضع لكمون الشبكة  $U_j$ ، زائد الكمون الكولومبي، و دالة الموجة تكون ضد تناظرية بالنسبة لتبادل العنصرين أي:

$$\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_j, r_k, \dots) = -\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_k, r_j, \dots) \quad (13-II)$$

II.2.3.2. تقريب فوك

حسن فوك تقريب هرتري وذلك بإدخال مبدأ السبين لنظام الالكترونات بحيث توجد N! احتمال لوضع N إلكترون على

N موضع [3].

مثالاً أول إمكانية هي:

$$(r_1)\psi_2(r_2)\psi_3(r_3) \dots \dots \dots \psi_N(r_N) \quad (14.II)$$

و ثاني إمكانية هي:

$$(r_1)\psi_3(r_2)\psi_2(r_3) \dots \dots \dots \psi_N(r_N) \quad (15.II)$$

عند تطبيق كل التبديلات نحصل على N! حد لنفس النوع.

دالة الموجة هي مجموع كل الحدود مع الأخذ بعين الاعتبار الإشارتين (+) و (-) لتصبح بشكل محدد يدعى:

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \dots & \psi_N(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \dots & \psi_N(r_2) \\ \psi_1(r_3) & \dots & \psi_N(r_3) \\ \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(r_N) & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (16.II)$$

حيث يُدعى الثابت  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  بثابت النظامية.

II.4.2. نظرية دالية الكثافة DFT

في مختلف طرق حساب بنية عصابات الطاقة يتم التركيز على اختيار شكل كمون دالة الموجة، و ذلك لحساب الطاقة الكلية

للنظام، E فيما يلي نستخدم في كتابة كل المؤثرات شكل الكمون و دالة موجة (X, Y, Z)، و التي تكون كداله للإحداثيات ρ (r)

لتحديد الطاقة E عنصر الكثافة الالكترونية أي تكتب الطاقة الكلية E لنظام الإلكترونات بالشكل:

$$E = E(\rho) \quad (17.II)$$

## II.1.4.2. نظرية توماس - فارمي

في سنة (1927م) صاغ توماس - فارمي الطاقة الكلية لغاز الإلكترونات اللامتجانس كدالة لكثافة الإلكترونات المعروفة لغاز متجانس و ذلك بإجراء عدة تقسيمات عنصرية على منطقة بريلوين، حيث أنه عند آخر تقسيم تعتبر الكثافة الإلكترونية ثابتة في كل منطقة من المناطق بريلوين المقسمة [4-5].

إذن تكتب الطاقة الكلية للنظام E على الشكل:

$$E \int \varepsilon_i [\rho(r)] dr \quad (18.II)$$

تعطى كثافة غاز متجانس:

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m_e}{h^2} \right)^{3/2} E_f^{3/2} \quad (19.II)$$

حيث:  $E_f$  طاقة فيرمي.

الطاقة الحركية لغاز متجانس هي:

$$T = \frac{3}{5} \rho E_f \quad (20.II)$$

من المعادلتين السابقتين نجد:

$$T = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3} \quad \text{و} \quad E_f = \frac{\rho^{2/3}}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \quad (21.II)$$

الطاقة الحركية لتوماس - فارمي هي:

$$T = \int T dr \Rightarrow T_{TF} = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3} dr \quad (22.II)$$

نظرية توماس- فارمي هي تقريب موضعي لكثافة الإلكترونات الذي يأخذ بعين الاعتبار ارتباط الإلكترونات، إذن الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات في تقريب توماس- فارمي تأخذ الشكل:

$$-IE_{TF} = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3} dr + \int V(r) \rho(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (23.II)$$

كما أجريت بعض التحسينات لهذه النظرية:

### 1.1.4.2.II. فعل التبادل المقترح من طرف ديراك

$$E_{TFD} = E_{TF} - C_x \quad (24.II)$$

### 2.1.4.1.II. فعل الارتباط المقترح من طرف فيغنر

$$E_c[\rho] = -\frac{0.056\rho^{4/3}}{0.079+\rho^{1/3}} \quad (25.II)$$

### 2.4.2.II. نظرية هوهنبارغ- كوهن

برهن كل من هونبارغ و كوهن، أن كثافة الحالة الأساسية للجسيمات هي نفسها كثافة الحد الأدنى المعطاة، و أن كل خصائص الحالة الأساسية هي دالية لكثافة الإلكترونات [6].

$$E(\rho_0) = \text{Min}E(\rho) \quad (26.II)$$

بحيث يعبر عن دالية الطاقة بـ:

$$E(\rho) = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (27.II)$$

بحيث:

$$(\rho) = \langle \psi | T + U | \psi \rangle \quad (28.II)$$

U: كمون تفاعل الإلكترونات.

T: الطاقة الحركية للإلكترونات.

باستخدام تقريب هرتري نجد:

$$(\rho) = \frac{1}{2} \iint 2 \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + G(\rho) \quad (29.II)$$

حيث:

G(ρ): تمثل الطاقة الحركية للإلكترونات زائد الفرق بين طاقة التفاعل الحقيقية و طاقة تفاعل هرتري.

### 3.4.2.II. معادلة كوهن - شام

في سنة (1265م) كتب كوهن-شام كثافة الإلكترونات كمجموع كثافة الجسيمات مع استخدام مبدأ التغير للحصول على طاقة

الحالة الأساسية، بحيث تعطى كثافة احتمال تواجد الشحنة [7].

$$\rho(r) = \sum \psi_i^*(r)\psi_i(r) \quad (30.II)$$

دالية الطاقة الكلية للإلكترونات

$$E_e = T + V \quad (31.II)$$

طاقة هرتري- فوك تعطى بـ:

$$:E_{HF} = T_0 + (V_H + V_x) \quad (32.II)$$

حيث:

$T$ : الطاقة الحركية للجسيمات في حالة التفاعل.

$V$ : كمون التفاعل إلكترون-إلكترون.

$V_H$ : كمون هرتري.

$T_0$ : الطاقة الحركية للإلكترونات الحرة.

$V_X$ : كمون تبادل الإلكترونات و الذي يعرف ب:  $V_X = V - V_H$ .

$V_C$ : كمون ارتباط الإلكترونات و الذي يعرف ب:  $V_C = T - T_0$ .

إذن الدالية  $F_{H,K}$  هي:

$$F_{H,K} = T + V + T_0 - T_0 \quad (33.II)$$

$$= T_0 + V_H + (V_X + V_C)$$

$V_{xc} = V_X + V_C$ : هو كمون (تبادل- ارتباط).

أي دالية الطاقة الكلية:

$$E(\rho) = T_0(\rho) + V_H + V_{xc} + V_{ext}(\rho) \quad (34.II)$$

معادلة كوهن- شام هي:

$$(T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r))\phi_i(r) = \epsilon_i\phi_i(r) \quad (35.II)$$

II.4.4.2. حلول معادلة كوهن- شام

تركز مختلف طرق حساب بنية عصابات الطاقة مبدئياً على DFT و ترتب حسب استخدامها للكثافة، الكمون و مدارات كهون-شام، الطريقة الموجة المستوية المتزايدة خطياً تعتمد على مدارات كوهن-شام، و بالتالي دالة الموجة الأساسية هي [8]:

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum C_{i\alpha} \phi_{\alpha}(\mathbf{r}) \quad (36.II)$$

بحيث أن  $C_{i\alpha}$  هي معاملات النشر لدالة الموجة.

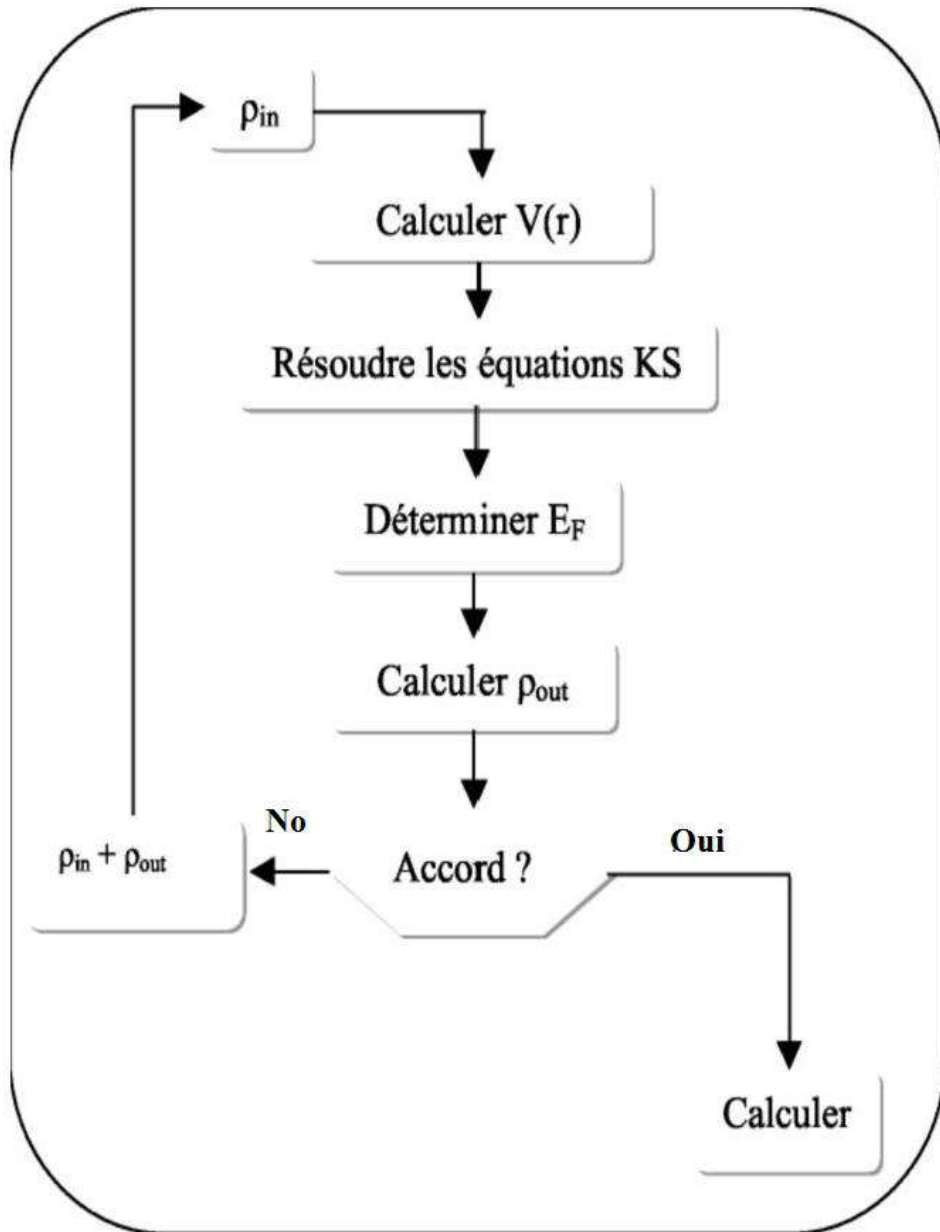
عملياً لحساب المعاملات  $C_{i\alpha}$  يجب حل المعادلات الأساسية بطريقة الدورات التكرارية الممثلة في الشكل (1.II) بحيث تؤخذ طاقة النظام أصغريه:

حلول معادلة كهون-شام هي:

$$(H - \varepsilon_i O)C_i = 0 \quad (37.II)$$

H: هيلتونيان كهون-شام.

O: مصفوفة التغطية.



الشكل (1.II): مخطط لنظرية دالية الكثافة DFT .



### 5.4.2.II تقريب كثافة الموضع

تعتبر وظيفة التبادل - الارتباط مشكلة لذلك يقترح العالم كوهن وشام حلا لها عن طريق تقريب الكثافة الموضعية حيث يعتبر نظام الإلكترونات اللامتجانس باعتباره موضعياً مُتجانساً، تصاغ عبارة طاقة (تبادل-ارتباط) على شكل معادلة [9]:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr^3 \quad (38.II)$$

ندخل مبدأ الشين على المعادلة:

$$E_{xc}^{LSDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) dr^3 \quad (39.II)$$

كما يمكن تقسيم العبارة إلى قسمين من خلال مساهمة الارتباط و التبادل تحدد كالتالي:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (40.II)$$

$$\varepsilon_x = \frac{-0.4585}{r_s} \text{ : طاقة التبادل}$$

$$\varepsilon_c = -\frac{0.44}{r_s+7.8} \text{ : طاقة الارتباط}$$

و لحساب الكثافة الإلكترونية نقوم بعملية الجمع على كل المدارات كالتالي:

$$\rho(r) = \sum \psi_i^*(r) \psi_i(r) \quad (41.II)$$

### 6.4.2.II تقريب التدرج المُعمَّم

جاء تقريب التدرج المعمم GGA تحسينا لتقريب كثافة الموضع (LDA) الذي أضاف تغيرات كثافة الالكترونات  $\rho(r)$  عبر التدرج

$$\cdot \nabla \rho(r)$$

تترجم النتائج المتحصل عليها على شكل سلسلة لمنشور تايلور في تقريب التدرج المعمم (GGA) [11-10].

نكتب العبارة طاقة بالصيغة التالية:

$$E_{xc}^{GGA}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) = \int (f(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r), \nabla \rho \uparrow(r), \nabla \rho \downarrow(r))) dr^3 \quad (42.II)$$

$\nabla \rho(r)$  : تدرج الكثافة الإلكترونية.

$\rho(r)$ : كثافة الإلكترونات.

## II.7.4.2. تقريب أنجل و فوسكو

يؤخذ تقريب كثافة الموضع (LDA) و تقريب التدرج المعمم (GGA) شكل بسيط، مما يجعلنا نتحصل على قيمة الفاصل الطاقي أقل بكثير من القيمة التجريبية و بعيد عن النتائج الدقيقة للكمون، مما جعل العالمان (Engle و Vosko) يقومان بالبحث على أفضل صيغة تمكنهما من إيجاد القيمة الحقيقية و الدقيقة للكمون الطاقة (ارتباط -تبادل) وتكون فيهم طاقة أقل.

## II.8.4.2. طريقة شبه الكمون

لدراسة مستويات الطاقة للالكانات، عرض فرمي (Fermi) طريقة شبه الكمون سنة (1934) في معرض درس فيه الحالة الذرية للطبقات الرقيقة، و التي استخدمها هيلمان (Hellman) سنة (1950م) عند دراستها، و بواسطتها تم التعرف على خواص أنصاف النواقل، و التي تمثل امتداداً لطريقة (OPW) [14-1312].

فُتَعطى الدالة  $\Phi_k^c$  كمجموع دوال الموجة للحالات الذرية المشغولة قلبياً  $\Phi_k^v$ .

$$\Psi_k = \Phi_k^v + \sum_c b_c \Phi_k^c \quad (43.II)$$

إذ نجد أن دالة الموجة  $\Phi_k^v$  يمكن أن نجدها متعامدة مع كل الحالات القلبية  $\Phi_k^c$ .

$$\langle \Phi_k^v | \Phi_k^c \rangle = 0 \quad (44.II)$$

$$\Phi_k = \Phi_k^v - \sum_c \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c \quad (45.II)$$

$\Psi_k$  معادلة شرودينغر.

$$H\Psi_k = E_k \Psi_k \quad (46.II)$$

بالتعويض نجد:

$$H\Phi_k^v - H\sum_c \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c = E_k \Psi_k \quad (47.II)$$

إذاً:

$$H\Psi_k^v - E_k^c \sum_c \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c = E_k \Psi_k = E_k \quad (48.II)$$

$$H\Psi_k^v + \sum_c (E_k - E_k^c) \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c = E_k \Psi_k^v \quad (49.II)$$

$$V_R \Phi_k^v = \sum_c (E_k - E_k^c) \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c \quad (50.II)$$

و منه تُكتب المعادلة (48-II) على الشكل التالي:

$$(H + V_R) \Phi_k^c = E_k \Phi_k^c \quad (51.II)$$

أي:

$$\left( \frac{p^2}{2m} + V_e + V_R \right) \Phi_k^v = E_k \Phi_k^v \quad (52.II)$$

حيث:  $V_R$  كُمون التنافر الموجب.

### 3.II. تعريف و استخدام برنامج Siesta

إن مُصطلح Siesta اختصاراً لـ:

SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of Atoms)

#### 1.3.II. تعريف برنامج Siesta

هو عبارة عن برنامج يقوم بحساب البنى الإلكترونية، يترجم بواسطة لغة فورتران 90، و يُسم استعماله في نظرية دالية الكثافة

للتنبؤ و معرفة الخصائص الفيزيائية لمجموعات من المعادن [15-16].

يمتاز بمجموعة من الخصائص نذكر أهمها:

- يستند هذا البرنامج على الشروط الحدية الدورية.
- يستخدم هذا البرنامج الكُمون الزائف غير المحلي لـ: (Kleinman-Bylander) الذي تم إنشاؤه من قبل برنامج آخر يُدعى ATOM [15-16].
- القاعدة المستند عليها هي (PAO) و هو كُمون المدارات العددية الذرية.

- تتم الحسابات في هذا البرنامج وفقاً لمخطط كوهن-شام التابع لنظرية دالية الكثافة.
- يُمكن تطبيق هذا البرنامج و إجراء الحسابات إمّا على التوازي أو التسلسل ضمن حواسيب لها قدرة كافية.

كما يُمكن الاستفادة من هذا البرنامج أيضا في:

- حساب الطاقة الكلية للنظام المدروس.
- حساب القوى الممارسة على ذرات النظام.
- حساب مؤثر الإجهاد.
- حساب الكثافة الإلكترونية.
- حساب عزم ثنائي الأقطاب.
- إجراء عمليات الاسترخاء للثني، بغرض الحصول على الثني الأكثر استقراراً.
- إجراء عملية التحريك الجزيئي عند درجة حرارة ثابتة.
- إجراء التحريك الجزيئي لثوابت الخلية الأولية.
- إجراء الحسابات في حالة تواجد السبين (spin).
- حساب كثافة الحالات.
- حساب بُنية عُصابات الطاقة.

و كغيرها من البرامج الحاسوبية، يتطلب هذا البرنامج إدخال عدّة مُعطيات مُهمّة تتعلق بالنظام (المشكّل) المدروس، فهو يحتاج إلى التعريف بالخلية الأساسية المكوّنة للنظام و ذلك انطلاقاً من الزوايا و أشعة الوحدة الثلاثة، ثم إعطاء المواقع الذرية الابتدائية لذرات الخلية الأولية، أمّا في حالة دراسة العناقيد فيجب وضعها داخل غُلبة مُحاكاة (خلية كبيرة) تجنباً للتفاعلات الحادثة بينه و بين الذرات المجاورة لها و الموجودة ضمن صورتها في جميع الجهات. كما لنا حرية الاختيار في استعمال القاعدة المتعلقة بكل مدار ( $l, n$ ) فلدينا القاعدة البسيطة (sz) و التي تُستخدم عند استعمال مدارات سلاتر (Slater) ممّا يعني أخذ مدار واحد، في حين أنّ القاعدة الثنائية (DZ) يتم فيها أخذ مدارين، كما يُمكننا اختيار دراسة الأنظمة و هي في حالة استقطاب باستعمال القاعدة البسيطة

المستقطبة (SZP)  $\zeta$  أو الثنائية المستقطبة (DZP)  $\zeta$ ، على أن اعتمادنا على هته الأخيرة ستجعل النتيجة المتوصل إليها دقيقة، من خلال تمتع النظام المدروس بدرجة حرية أكبر، و بالمقابل سيستغرق الحساب وقتاً أطول [20،17].

كما أن هناك مُتغير آخر يجب إدراجه في الحساب لما يلعبه من دور كبير في دقة النتائج و مُدة الوقت المستغرق و هي طاقة الشبكة ( $E_{\text{mesh}}$ ) و المعرفة بالشعاع  $k$  في الموجة المستوية، و أيضاً التقسيمات (النقاط) الموجودة ضمن منطقة بريلوين الأولى و التي تُعطي حلاً لمعادلة كوهن-شام، التي لها تأثير مباشر على نتيجة الحل، حيث  $k = 0$  تُوافق تقريب النقطة  $\Gamma$ ، لذا يجب علينا أخذ ما يكفي في هذه المنطقة من النقط الكافية للدراسة، كما يسمح لنا برنامج Siesta باختيار نوع (تبادل-ارتباط) الموجود في النظام للاستعانة به في الحساب، كالذي سنستخدمه نحن و هو تقريب التدرج المعمم (GGA) ل: Perdew-Burke- Ernzerhof [20].

في حين يتم اختيار شبه الكُمون المستعمل في إطار تقريب التدرج المعمم من أجل حساب الكثافة الإلكترونية عند نفس التقريب، و يُمكن أيضاً إضافة العديد من المتغيرات للبرنامج قبل بدأ الحساب و ذلك بعد البحث عن القيم المثلى لها بغرض تحسين التقارب في حساب الكثافة الإلكترونية.

### II.3.3. تطبيق التدرج المرافق

لتوصل إلى نتائج أكثر دقة بالنسبة لدراسة المركب ZnO يجب الاعتماد على برنامج SIESTA الذي تم استخدامه سابقاً و استعمال القاعدة (DZP)  $\zeta$ ، و الكُمون المستخدم للعناصر الكيميائية مولد من طرف شفرة الذرة Atom، التي تمثل كجزء من برنامج يستعان به في برنامج الحساب، يختص تقريب التدرج المعمم (GGA) في استخدام نظرية دالية الكثافة بصفة كبيرة لأنه دقيق جداً.

- [1] M. Born and J. R. Oppenheimer. Zur Quanttheorie der Moleculen, Ann, Phys. 87 (20) (1927) pages 457-484.
- [2] D. R. Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods, Proc, Cambridge philos, Soc. 24 (1) (1928) pages 89-110.
- [3] V. Fock, Naherungsmethode zur Losung des quantenmechanischen Mehrkorperproblems, Z, Phys. 61 (1-2) (1930) pages 126-148.
- [4] L. H. Thomas, The calculation of atomic fields. Proc, Cambridge Philos, Soc, 23 (5) (1927) pages 542-548.
- [5] E. Fermi, Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente, Z. Phys, 48 (1-2) (1928) pages 73-79.
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, Phys, Rev, B136 (3B) (1964) pages 864-871.
- [7] L. J. Sham and W. Kohn, One-Particle Properties of an Inhomogeneous Interacting Electron Gas, Phys. Rev. 145 (2) (1966) pages 561-567.
- [8] S. Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L) APW-methods, a step-by-step introduction, version 1.05. August 6 (2004).
- [9] J. P. Perdew and W. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, Phys. Rev, B45 (23) (1992) pages 13244-13249.

- [10] J. P. Perdew. S. Burke and M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, Phys, Rev, Lett, 77 (18) (1996) pages 3865-3868.
- [11] Z. Wu and R. E. Cohen, More accurate generalized gradient approximation for solids, Phys, Rev. B73 (23) (2006) pages 235116-1-235116-6.
- [12] H. Hellmann and W. Kassatotschkin, Die metallische Bindung nach dem kombinierten Näherungsverfahren, Acta Physicochim, 5 (1936) pages 23-44
- [13] C. Herring, A New Method for Calculating Wave Functions in Crystals. Phys, Rev, 57(12) (1940) page 1169..
- [14] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors, Phys, Rev, B14 (2) (1976) page 556.
- [15] P. Ordejón. E. Artacho and J. M. Soler, Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems, Phys, Rev, B53 (16) (1996) pages 10441-10443.
- [16] J. M. Soler. E. Artacho. J. D. Gale. A. García. J. Junquera and P. Ordejón, DSánchez-Portal. the siesta method for ab ignition order –N materials simulation. J,Phys, Condens. Matter, 14 (11) (2002) pages 2745-2779.
- [17] J. L. Rivail, Elements de chimie quantique à l'usage des chimistes (InterEdition/CNRS Editions, Chap 4 (1994).
- [18] O. F. Sankey and D. J. Niklewski, Ab initio multicenter tight-binding model for molecular-dynamics simulations and other applications in covalent systems, Phys, Rev, B40 (6) (1989) pages 3979- 3995.
- [19] D. Sanchez-Portal. E. Artacho and J. M. Soler, Analysis of atomic-orbital basis sets from the projection of plane-wave results, J, Phys, Condens, Matter 8 (21) (1996) pages 3859- 3880.

[20] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple. Phys. Rev. Lett. **77** (18) (1996) pages 3865-3868.



# نتائج الدراسة

### 1.III. مقدمة:

سنتطرق في هذا الفصل لشرح الخواص البنيوية، الالكترونية و الضوئية لأكسيد الزنك ZnO في إطار نظرية دالية الكثافة DFT و باستخدام برنامج **siesta**، و باستعمال تقريب التدرج المعمم GGA و ذلك لحساب الخواص البنيوية و الالكترونية التي سنقوم بمقارنة نتائجها مع نتائج أخرى نظرية و تجريبية، كما قمنا باستعمال تقريبي التدرج المعمم GGA و تقريب كثافة الموضع LDA في دراسة الخواص الضوئية و تحليل منحنياتها.

### 2.III. دراسة بنية أكسيد الزنك ZnO

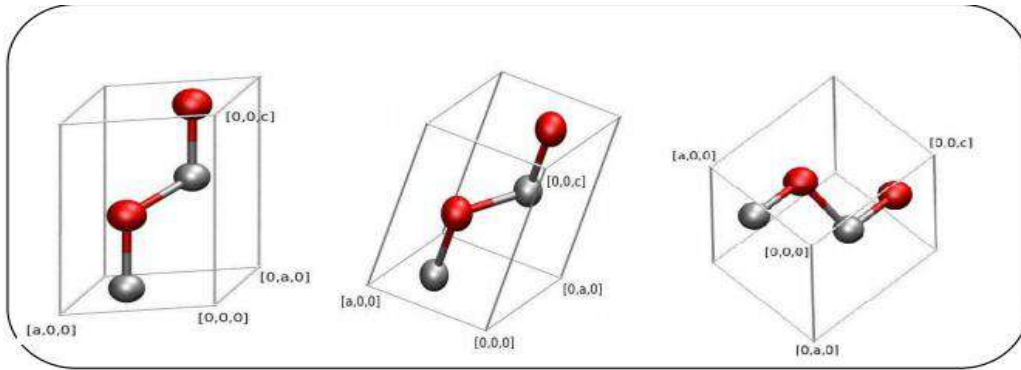
#### 1.2.III. بنية الخلية الأولية

لقد تم التوصل في عديد من المرات إلى ثوابت شبكة أكسيد الزنك ZnO، و ذلك عبر أزمنة عديدة [1-4]، تعرف الخلية الأولية المستقرة لأكسيد الزنك ZnO من الشكل Wurtzite (B4)، و هي عبارة على شكل سداسي متراص و الذي يتميز بمجموعة  $C_{4v}P63_{mc}$  و ثوابت شبكة تقدر بـ  $a=b=3.282\text{\AA}$  و  $c=5.305\text{\AA}$  [5].

تتكون الخلية الأولية لأكسيد الزنك ZnO من أربع ذرات، و كل ذرتين من الزنك تحتل المواقع التالية (0,0,0)، (1/2، 2/3، 1/3)، و تحتل ذرات الأكسجين المواقع الإنغراسية التالية (μ، 2/3، 1/3)، (0,0,μ) حيث μ متغير داخلي للشكل Wurtzite و الذي يحدد طول الروابط الموجودة بين Zn و O تعطى علاقته بـ:

$$\mu = (1/4) + (c.2/3.a.2) \quad (1.III)$$

كما يمكن أن نجد احتمالات أخرى لعملية توضع الذرات الأربع المكونة للخلية الأولية لأكسيد الزنك ZnO كما يوضح الشكل (1.III).



الشكل (1.III): توضع ذرات الخلية الأولية لأكسيد الزنك ZnO في الاحتمالات الثلاثة الممكنة [6].

تعتمد حساباتنا في هذا العمل على برنامج SIESTA و الذي نستعمله من أجل حساب ثوابت الخلية الأولية للأكسيد ZnO و

النتائج مدونة في الجدول أدناه:

$\mu$	$c/a$ (Å)	$c$ (Å)	$a$ (Å)	الطريقة المستخدمة
0.7918	1.6257	5.3391	3.2842	نتائجنا (GGA)
0.7878	1.6134	5.305	3.288	GGA (PBE) [5]
0.7875	1.6125	5.299	3.286	GGA (PBE) [7]
0.7876	1.6130	5.294	3.282	GGA (PBE) [8]
0.7888	1.6164	5.150	3.186	LDA [9]
0.7804	1.6021	5.207	3.25	عمل تجريبي [10]
0.7834	1.6002	5.188	3.242	عمل تجريبي [11]

0.7843	1.6030	5.21	3.25	عمل تجريبي [12]
0.7879	1.6138	5.308	3.289	GGA (PBE) [13]
0.7843	1.6030	5.210	3.250	LDA [14]
0.7974	1.6534	5.237	3.189	LDA [15]
0.382	1.602	5.204	3.250	عمل تجريبي [16]
0.3823	1.601	5.201	3.258	عمل تجريبي [17]

الجدول (1.III): ثوابت الخلية الأولية للأكسيد ZnO و مقارنتها مع نتائج نظرية و تطبيقية.

فاستعملنا لنظرية دالية الكثافة DFT و الاستعانة ببرنامج Siesta ، تمكنا من حساب ثوابت الخلية الأولية حيث وجدنا القيم التالية

$3.284 \text{ \AA}$  من أجل الثابت a و القيمة  $5.933 \text{ \AA}$  من أجل الثابت c ، بما أنها بنية سداسية ففي جميع الحالات نجد  $a=b$

لذا سنكتفي بذكر الثابت a فيما تبقى من الدراسة، و ثوابت الزوايا  $\alpha=\beta=90.042^\circ$  و  $\gamma=120.242^\circ$ .

تطرقنا في عملنا أيضا إلى حساب  $\mu$  و هي المتغير الداخلي الذي يحدد طول الرابطة بين الزنك و الأكسجين فتحصلنا على القيمة

المقدرة بـ  $0.7918$  فنلاحظ أن النتائج التي تحصلنا عليها تتوافق بحد كبير مع النتائج النظرية و التطبيقية التي تطرقنا إليها في الجدول

أعلاه للمراجع، [5،7-17] فقد قمنا أيضا بحساب نسبة الخطأ الموجود في القيم المتحصل عليها، بغرض مقارنتها بالقيم التجريبية التي

أخذناها كمرجع، فوجدنا قيمة الخطأ بالنسبة للثابت a هي  $1.07\%$  و بالنسبة للثابت c  $1.9\%$ ، فنلاحظ أن قيم الخطأ المحسوبة

جد صغيرة، فيدل ذلك على أن طريقة الحساب جد دقيقة.

### 2.2.III. طاقة تشكل أكسيد الزنك ZnO

تم حساب طاقة تشكل أكسيد الزنك ZnO، من أجل كل زوج (Zn-O) و ذلك وفق العلاقة التالية:

$$E_C = E_T(\text{ZnO}) - E_T(\text{Zn}) - E_T(\text{O}) \quad (2.III)$$

حيث:

$E_C$  : طاقة التشكل.

$E_T(\text{ZnO})$  : الطاقة الكلية لأكسيد الزنك الحرة.

$E_T(\text{Zn})$  : الطاقة الكلية لذرة الزنك الحرة.

$E_T(\text{O})$  : الطاقة الكلية لذرة الأكسجين الحرة.

ندون نتائج حساب طاقة التشكل لأكسيد الزنك في الجدول التالي:

طاقة تشكّل الزوج (Zn-O)(eV)	
نتائج نظرية أخرى	نتائجنا
PBE-PW91 (8.93) [18]	GGA-PBE (10.50)
PP-PBE-DZP (8.08) [6]	
LDA (CA) (7.24) [19]	
GGA (7.52) [20]	
GGA (7.07) [20]	
PP-LDA-PW(10.57) [21]	
PP-PBE-PW (8.98) [21]	

الجدول (2.III): طاقة تشكّل الزوج (Zn-O).

فقيمة تشكل أكسيد الزنك المتحصل عليها من أجل ربط كل زوج واحد (ذرة زنك Zn مع ذرة أكسجين O) هي 10.50 eV، فنلاحظ أن هذه النتيجة هي قريبة من النتائج النظرية التي توصل إليها كل من:

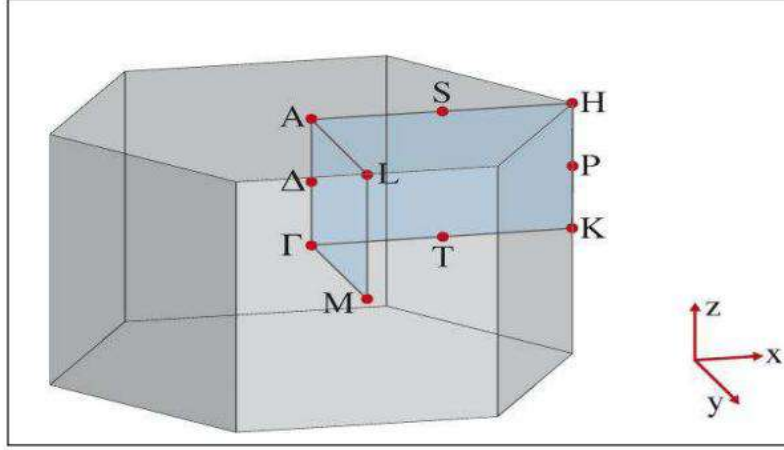
[21-18.16] "M. Topsakal and other" "L. A. Mancera" and others.

### 3.III. الخصائص الإلكترونية

#### 1.3.III. بنية عصابات الطاقة

يعرف مانع الطاقة (فجوة الطاقة) بأنه الطاقة اللازمة لإثارة (نقل) الإلكترونات من قمة عصابة التكافؤ إلى أسفل عصابة النقل، وقد سميت بالمنوعة لأنها مكان خالي من الحالات الإلكترونية و لا تستقر فيها الإلكترونات في أنصاف النواقل النقية، تسمح قيمة الفاصل الطاقوي من التمييز بين العوازل، أنصاف النواقل، أنصاف المعادن، المعادن و النواقل. تعد فجوة الطاقة واحدة من أهم الثوابت الضوئية في فيزياء أنصاف النواقل التي تحدد صلاحية أنصاف النواقل لتصنيع العديد من الأجهزة الإلكترونية مثل الخلايا الشمسية و الكواشف و الثنائيات الضوئية و غيرها.

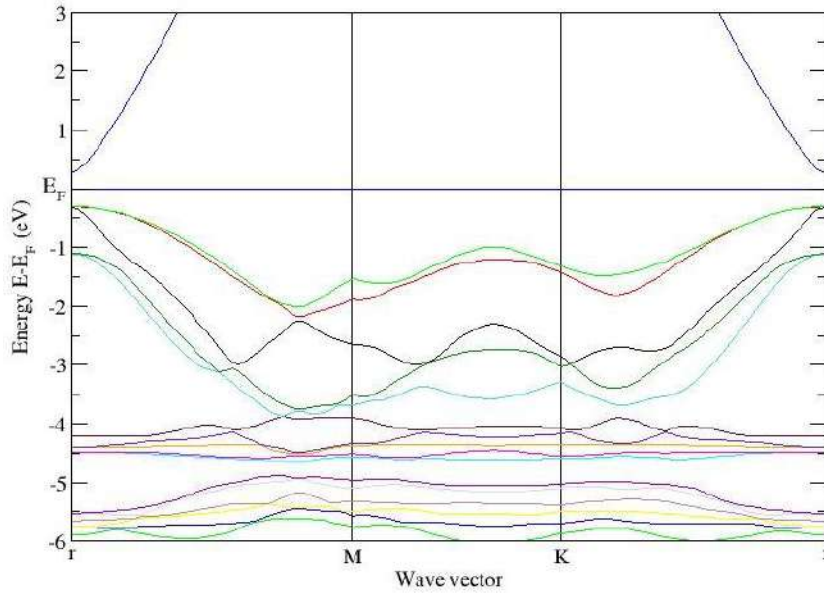
كما تعتبر منطقة بريليون بأنها المنطقة الأقرب لنقطة الأصل و هي الخلية الأولية، ففي دراسة الخصائص الإلكترونية للجسم المادي تعد منطقة بريليون اللبنة الأولى في هذه الدراسة، كما نشير إلى أن دراسة الخصائص على هذه المنطقة يمكن تعميمها في ما بعد على سائر الأكسيد ZnO. يمثل الشكل التالي منطقة بريليون المتعلقة بالشكل السداسي:



الشكل (2.III): منطقة بريليون لبلورة من النوع Wurtzite.

لتحديد فجوة الطاقة لأكسيد الزنك ZnO استعنا بنظرية دالية الكثافة DFT و تقريب التدرج المعمم GGA لكونهما من بين أحسن الطرق المناسبة و المخصصة في دراسة البنى الإلكترونية للمواد، فبنية عصابات الطاقة لأكسيد الزنك ZnO تم حسابها من أجل ثوابت الشبكة التي تحصلنا عليها سابقا ( $a=3.284 \text{ \AA} / c=5.339 \text{ \AA} / \alpha = \beta = 90.0428^\circ / \gamma = 120.224^\circ$ ).

يوضح المنحنى التالي بنية عصابات الطاقة لأكسيد الزنك ZnO:



الشكل (3.III): بنية عصابات الطاقة لأكسيد الزنك ZnO في الطور Wurtzite.

نلاحظ من الشكل السابق أن أعلى قَمّة لعصابة التكافؤ و أدنى قَمّة لعصابة التوصيل تتوضعان على نفس الخط الذي يمر بالنقطة  $\Gamma$ ، و نفس ذلك بأن أكسيد الزنك ZnO يمتلك فجوة مباشرة و تقدر قيمتها بـ  $0.68 \text{ eV}$ .

فالنسبة التي توصلنا إليها لبنية عصابات الطاقة و المحسوبة بطريقة (GGA) تعطي نتائج أصغر من النتائج التجريبية، و يدل ذلك على أن هذه الطريقة لا تعطي نتائج قريبة من الصحة، بعكس طريقي (GGA +  $U_d$ ) و (GGA +  $U_d + U_p$ ) [22]، فوجدنا أيضا قيمة الفاصل الطاقي المحسوبة بتقريب التدرج المعمم (GGA) تكون أصغر من قيم النتائج التجريبية، نفس الحال أيضا مع تقريب الكثافة المحلية (LDA) تكون قيمة عصابة الطاقة أقل من القيمة التجريبية كما يوضحه العمل [23].

من خلال هيكل بنية عصابات الطاقة لاحظنا وجود عصابتين في منطقة التوصيل، و يتواجد عدد كبير منها في منطقة التكافؤ، و وجود فجوة طاقة صغيرة تقدر بـ  $0.68 \text{ eV}$ .

سندرج في الجدول التالي قيمة الفاصل الطاقي و نقارنها مع قيم نظرية و تجريبية أخرى:

الطريقة المستعملة	نتيجتنا GGA	GGA [5]	GGA [7]	LDA [25]	GGA [24]
$E_g \text{ (eV)}$	0.68	0.71	0.74	0.88	0.77

الجدول (3.III): قيمة الفاصل الطاقي  $E_g$  و مقارنتها مع قيم نظرية و تطبيقية.

يبدو لنا أن قيمة الفاصل الطاقي التي تحصلنا عليها عن طريق حسابنا في هذه النظرية قريبة جدا من النتائج النظرية المدونة في الجدول

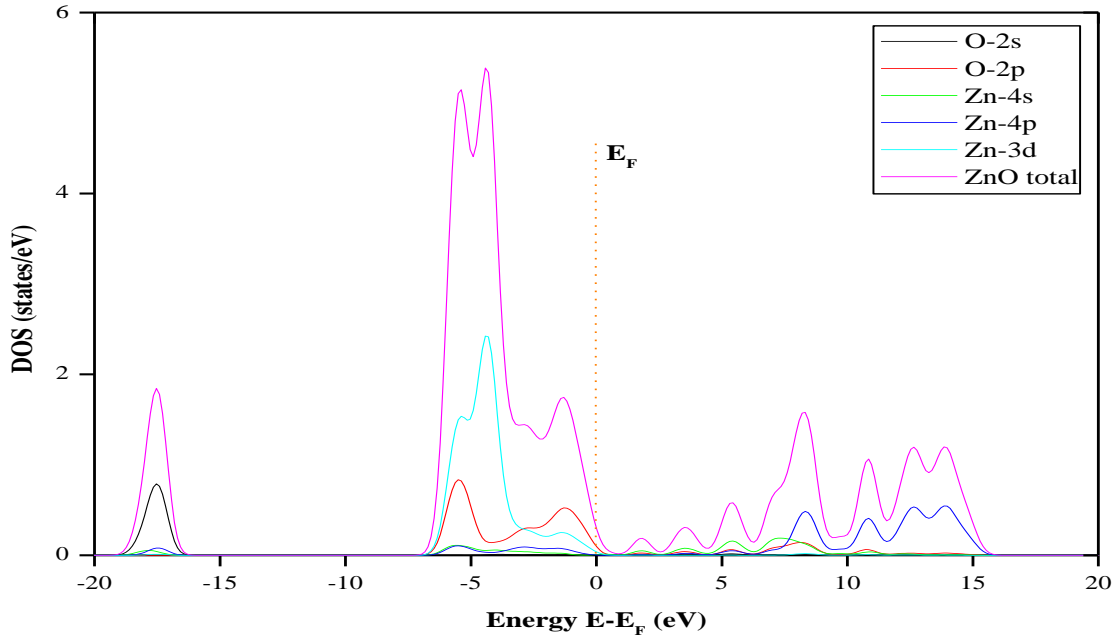
أعلاه، كما نلاحظ أيضا أنها بعيدة نوعا ما من النتائج التجريبية لأن نظرية دالية الكثافة DFT تقزم من حجم قيمة  $E_g$ ، بحيث

قيمة الفاصل الطاقي المحسوبة أقل بحوالي 79% من القيمة التجريبية.



### III.2.3. كثافة الحالات الكلية و الجزئية

لدراسة كثافة الحالات و من أجل فهم حركة الإلكترونات القريبة من مستوى فيرمي يلزمنا معرفة كثافة الحالات الجزئية لعنصري الزنك و الأكسجين التي ساهما في تكوين كثافة الحالات الكلية للأكسيد ZnO و هو في الحالة المصمتة، لذا سنقوم بشرح كثافة الحالات الكلية و الجزئية للأكسيد ZnO. و الشكل التالي يوضح كثافة الحالات الكلية و الجزئية لأكسيد الزنك:



الشكل (4.III): كثافة الحالات الكلية و الجزئية لأكسيد الزنك ZnO في الحالة المصمتة.

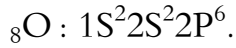
### III.1.2.3. كثافة الحالات الكلية

تخص كثافة الحالات الكلية كل المركب، أي مساهمة جميع الذرات الموجودة في المركب مع بعض (الزنك و الأكسجين)، يمثل الشكل السابق تغيرات كثافة الحالات DOS بدلالة الطاقة حيث نلاحظ في المجال الممتد من  $[-20$  الى  $0$  eV] و الذي يمثل عصابة التكافؤ وجود قمة تقدر بحوالي  $2$  eV الموافقة تقريبا لـ  $1.9$  states/eV تكون فيها احتمالية انتقال الإلكترونات قليلة نوعا ما، تليها أعلى قمة لكثافة الحالات و المتواجدة بالقرب من مستوى فيرمي و المقاربة لطاقة تقدر بـ  $-4.8$  eV. تقريبا ما يوافقها

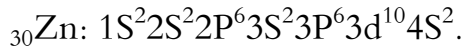
حوالي  $5.2 \text{ states/eV}$ ، كما تم تسجيل قيم لكثافة الحالات في المجال الممتد من  $[15.5 \text{ eV إلى } 0.68 \text{ eV}]$  و التي تمثل عصابة النقل، فيبدو لنا أن القمم المتواجدة في تلك الأخيرة و القريبة من مستوي فيرمي تكون لها نفس القيمة تقريبا أي أنها تمتاز بتواجد لكثافات الحالات في هذه المنطقة مقارنة بالحالة المصمتة التي تكون فيها كثافة الحالات منعدمة، كما لوحظ وجود قمم صغيرة لكثافات الحالات في منطقة عصابة النقل، بينما تم تسجيل قمم عالية لكثافة الحالات و ذلك في المجال من  $[-4.5 \text{ eV إلى } -6.5]$  و هذا ما يوافق طبعا عصابة التكافؤ الغنية بتواجد الإلكترونات.

### III.2.2.3. كثافة الحالات الجزئية

1/- التوزيع الإلكتروني لذرة الأكسجين:



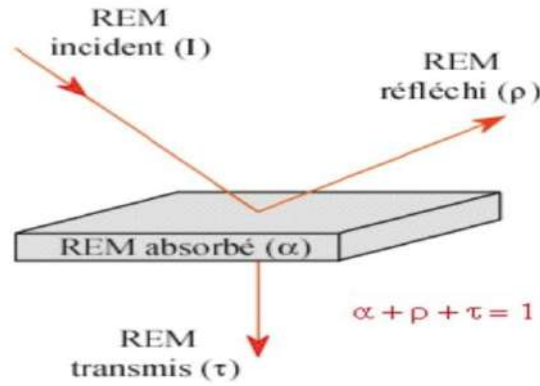
2 /- التوزيع الإلكتروني لذرة الزنك:



من خلال الشكل (4.III) نلاحظ تواجد قمم لكثافة الحالات في منطقة عصابة التكافؤ يرجع في الأساس إلى المحط  $3d$  للعنصر (Zn) و المحط P لعنصر الأكسجين (O)، و القمم الصغيرة المتواجدة في عصابة النقل ترجع في الأساس إلى المحط P لعنصر الزنك (Zn) مع مشاركة المحطان S و P لعنصر الزنك، و عليه نستطيع أن نقول أن المسؤول عن كثافة الحالة المتواجدة في منطقة التكافؤ هو المدار d لعنصر الزنك و المدار p للأكسجين، كما أن مساهمة المدار d غالبية، يظهر لنا في الشكل أيضا محط رابط بالقرب من مستوي فيرمي و ذلك عند طاقة تقدر بـ  $-1.8 \text{ eV}$  و محط ضد رابط بجوار قيمة الطاقة  $2 \text{ eV}$ ، تكون احتمالية انتقال الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل كبيرة جدا إذا ما تم تعرض الأكسيد إلى تخفيض خارجي كالضغط و الضوء... الخ.

## 4.III. الخصائص الضوئية

تعد دراسة الخصائص الضوئية أهم مصدر لإعطاء معلومات حول تركيبة الحزم الإلكترونية، لذلك نقوم بتسليط حزمة فوتونات على جسم مادي (مجموعة ذرات مترابطة)، والتي تتمثل من الأشعة الكهرومغناطيسية تنتج هاته الأخيرة ثلاثة ظواهر (امتصاص، انعكاس، انكسار) [27]، كما يوضحه الشكل التالي:

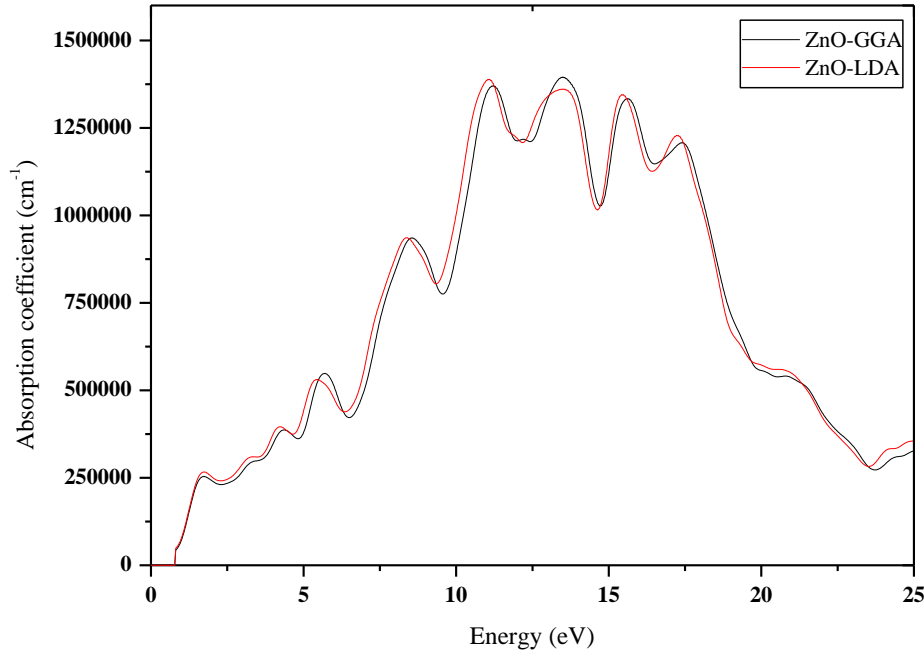


الشكل (5.III) : تفاعلات الإشعاع الكهرومغناطيسي مع المادة [27].

عند قيامنا بتحليل و دراسة هذه الظواهر نتمكن من معرفة مناطق الامتصاص العليا لمستويات الطاقة نتيجة انتقال إلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل و سنتطرق في دراستنا ما يلي:

## 1.4.III. معامل الامتصاص

يمثل المنحنى (6.III) معامل الامتصاص لأوكسيد الزنك ZnO باستعمال تقريبي (GGA)، (LDA):



الشكل (6.III): منحنى معامل الامتصاص للأوكسيد ZnO.

يمثل الشكل (6.III) تغيرات الامتصاص A بدلالة الطاقة  $E_g$  (eV) باستعمال التقريبيين (LDA،GGA) و اللذان يظهران

تقريبا متطابقين على بعضهما البعض. فعند:

- حافة الامتصاص الأساسية:

في المجال الممتد من [0 إلى 0.68] و هي عبارة عن الزيادة السريعة الحاصلة في الامتصاص و هذا عندما تتساوى طاقة

الإشعاع الممتصة و طاقة الفجوة و التي تمثل أقل فرق في الطاقة بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ و أدنى نقطة في حزمة

التوصيل و التي تسمى بـ  $E_g$ .

- منطقة الامتصاص الأدنى:

نجد في المجالين من [0.68 إلى 10]، [18 إلى 25] ما يوافق قيم امتصاص من [0 إلى 76000]، [50000 إلى 30000]

على الترتيب، يكون الامتصاص ضعيفا جدا، مما يصعب علينا دراسة الامتصاصية بسبب تعزي انتقالات الالكترونات من مستوي إلى مستوي آخر.

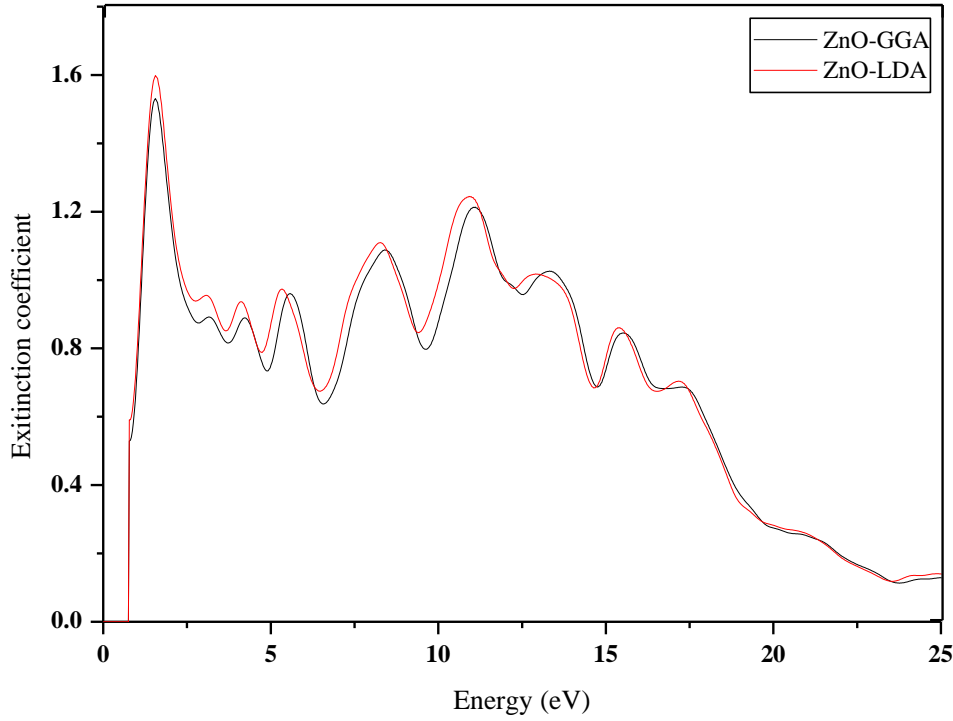
• منطقة الامتصاص العالي:

في المجال [ 10 إلى 18 ] الذي يوافق الامتصاص من [ 76000 إلى 75000 ] يمثل شدة الامتصاص العالي أي أن الالكترونات تنتقل من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل في المستويات الممتدة بينهما، كما يمكننا أن نلاحظ ذلك من أعلى شدة الامتصاص التي تتبع بثلاثة ذروات عند 11eV، 13 eV، 16 eV ما يوافقها من قيم امتصاص 1375000، 1370000 و 1375000 على الترتيب.

نستنتج في الأخير من تحليلنا للمنحنى أعلاه وذلك في حالتي استخدامنا للتقريبين LDA و GGA، أن مادة ZnO تكون شفافة في المنطقة المرئية للمجالين من [ 0.68 إلى 10 ]، [ 18 إلى 25 ] و ممتصة في منطقة الفوق بنفسجية في المجال من [ 10 إلى 18 ] [27].

### 2.4.III. معامل الخمود

ندرج منحنى معامل الخمود k لأكسيد الزنك ZnO في الشكل (7.III):



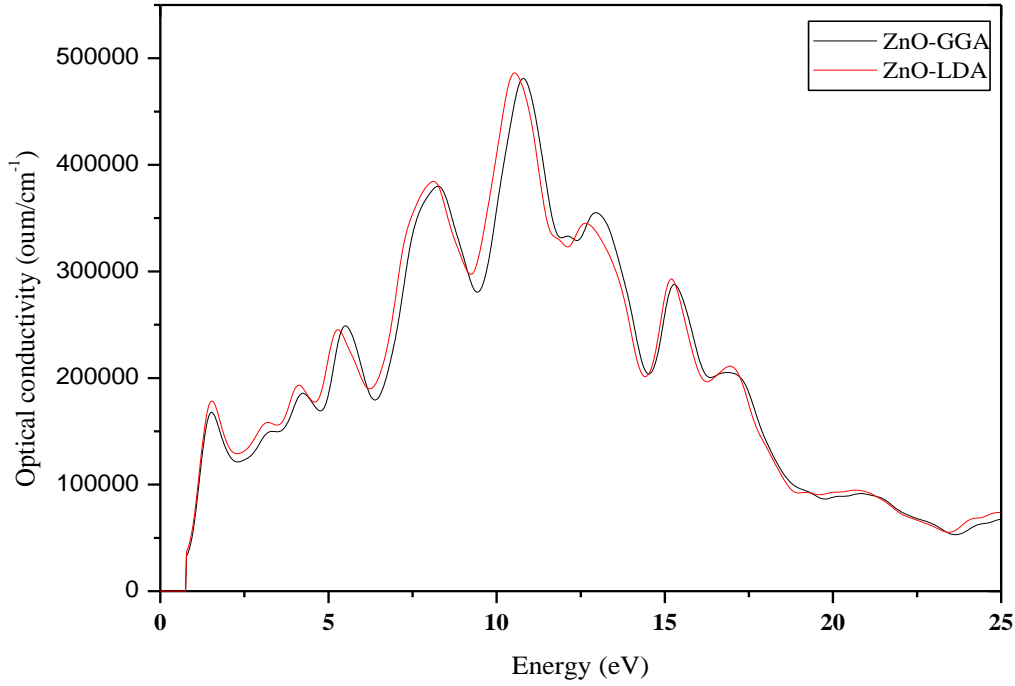
الشكل (7.III): منحنى معامل الخمود K لأوكسيد الزنك ZnO.

يمثل الشكل (7.III) تغيرات معامل الخمود بدلالة الطاقة بوحدة (eV) و هذا باستخدامنا للتقريين (LDA, GGA) حيث نلاحظ أنه في المجال من eV [0 إلى 0.68]، عدم تسجيل أي قيمة لمعامل الخمود بسبب تواجده في العصابة المنوعة، بينما في المجال الممتد من [0.68 eV إلى 2] نلاحظ أن معامل الخمود في هذا المجال يزداد تدريجياً مع زيادة الطاقة و يكون أعظمياً عند حافة الامتصاص الأساسية، و في المجال eV [2 إلى 25] شهدت هذه المنطقة مجموعة من الذبذبات الضعيفة، كما سجلت خلالها ذروتين عند 7.5eV و 10.25 eV الموافقة لـ 0.11 و 1.2 على الترتيب، و يعود ذلك التذبذب إلى سلوك الضوء عند نصف الناقل [27].

### III.4.3. الموصلية الضوئية

تعرف على أنها زيادة عدد الحاملات (فجوات الكترولونات)، نتيجة إسقاط حزمة ضوئية على المادة، و يرمز لها بالرمز  $\delta$ .

و سنوضح في الشكل (8.III) منحنى الموصلية الضوئية بالتقريبين (GGA و LDA):



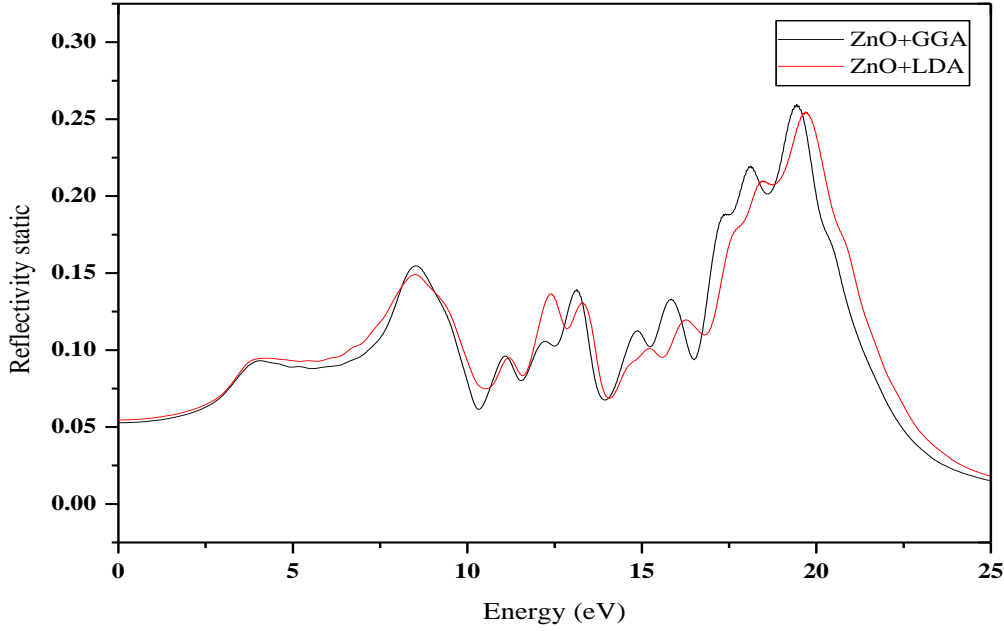
الشكل (8.III): منحنى الموصلية الضوئية لأكسيد الزنك ZnO.

يمثل الشكل (8.III) تغيرات الموصلية الضوئية بدلالة الطاقة بوحدة (eV) و هذا طبعا باستخدام كل من التقريبين GGA و LDA المتطابقتين، حيث نلاحظ في المجال الممتد من [0 eV إلى 0.68 eV] عدم تسجيل أي قيمة للموصلية الضوئية لأنها موجودة في العصابة الممنوعة بينما في المجال الممتد من [0.68 eV إلى 12 eV] و التي توافق قيم الموصلية الضوئية التي تشهد تزايدا حتى تبلغ الذروة عند الطاقة 11eV ما يوافق  $490000 \text{ (oum/cm}^{-1}\text{)}$ ، كما يكون في المجال من [12 eV إلى 25 eV] تناقص كبير جدا من قيمة الموصلية أي من [49000 إلى 50000].

توصلنا من خلال تحليل الشكل أعلاه أن منحنى الامتصاصية و منحنى الموصلية الضوئية يتطابقان في أعلى طيف للامتصاص و أعلى ذروة في الموصلية الضوئية متطابقان و هذا ما يؤكد أن مادة ZnO شبه موصل [28].

## III.4.4. الانعكاسية

يمثل الشكل المدون أدناه منحنى الانعكاس لأكسيد الزنك باستعمال التقريبيين (LDA و GGA):



الشكل (9.III): منحنى الانعكاس لأكسيد الزنك ZnO.

يمثل الشكل (9.III) منحنى الانعكاس  $R(\omega)$  بدلالة الطاقة، فيلاحظ أن الانعكاسية تتزايد انطلاقاً من القيمة 0.05 عند 0 eV

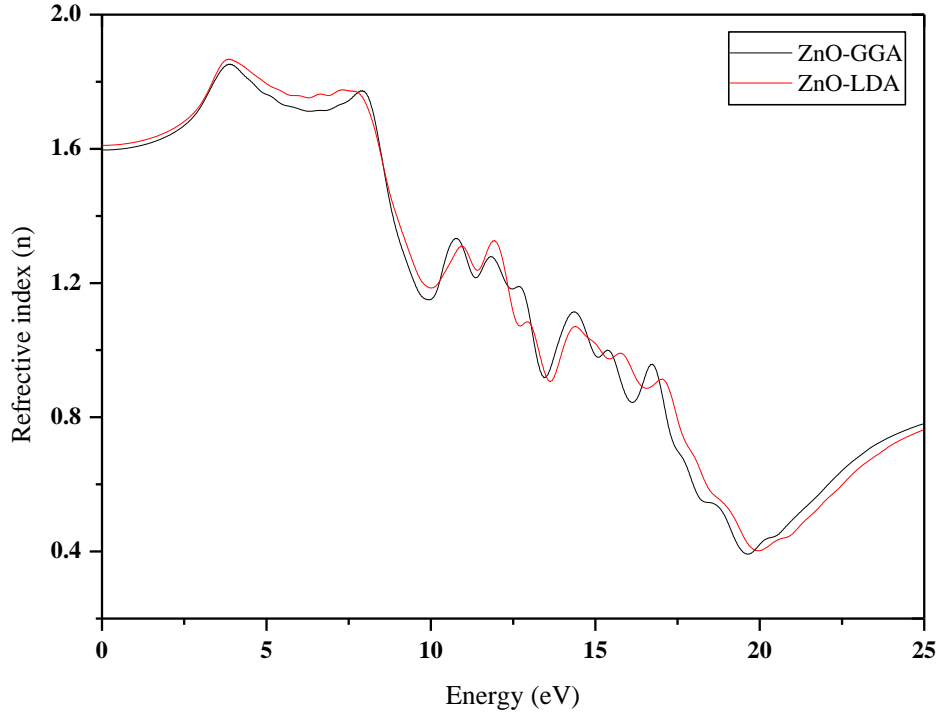
حتى تصل إلى 0.27 عند الطاقة 20 eV، ثم تبدأ في التناقص بسرعة من أجل الطاقات العليا، وهذا يعني أن هذه المادة (أكسيد

الزنك ZnO) تسلك سلوك أنصاف النواقل [28].



## III.4.5. قرينة الانكسار

و يوضح الشكل التالي منحنى معامل الإنعكاس لأوكسيد الزنك باستعمال تقريبي (GGA)، (LDA):

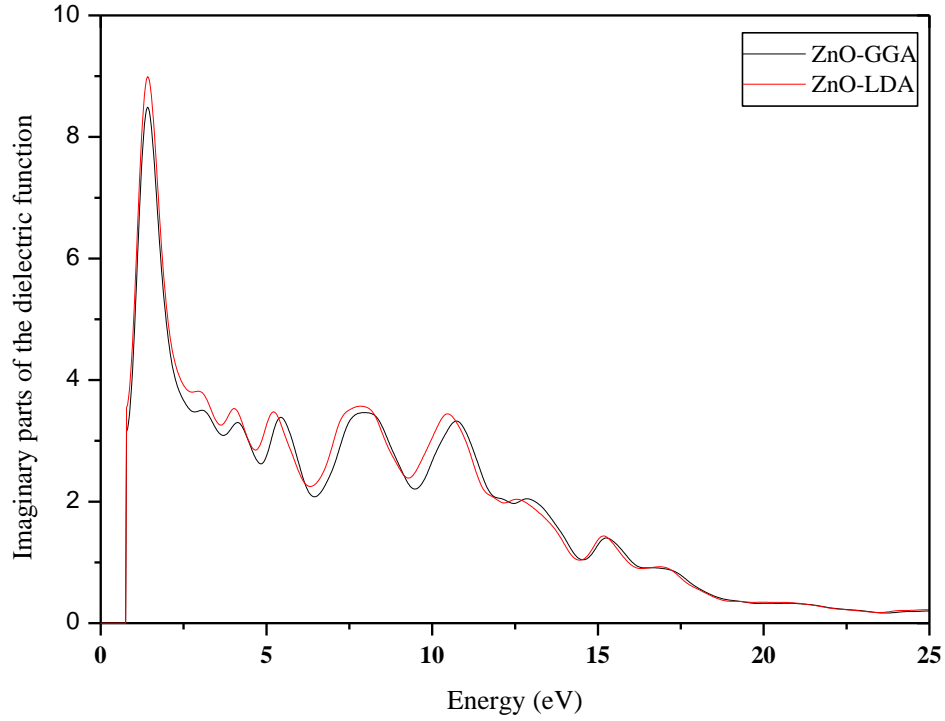


الشكل (III.10): منحنى معامل الانكسار لأوكسيد الزنك ZnO.

يمثل الشكل (III.10) منحنى معامل الانكسار  $n(\omega)$  بدلالة الطاقة (eV)، حيث يعتبر الانكسار مهما فقط في المنطقة غير الممتصة، و التي تقع تحت فجوة الطاقة، تكون قيمة معامل الانكسار الساكن  $(n_0)$  للمركب (ZnO) هي 1.6، و من ثم يتزايد معامل الانكسار  $n(\omega)$  مع تزايد طاقة الفوتونات ليبلغ القيمة 1.9 عند الطاقة 4 eV، كما تم رصد دبدبات صغيرة و متناقصة لتؤول إلى الانعدام [29].

## III.4.6. الجزء التخيلي لثابت العزل

يوضح منحنى التالي الجزء التخيلي لثابت العزل باستعمال تقريبي (GGA)، (LDA):



الشكل (11.III): الجزء التخيلي لثابت العزل لأكسيد الزنك ZnO.

يمثل الشكل (11.III) الجزء التخيلي لثابت العزل بدلالة الطاقة، حيث نلاحظ تسجيل أول عتبة لامتصاص عند النقطة  $2 \text{ eV}$  التي تبلغ ذروتها 9، نتيجة انتقال الكثرونات من أعلى عصابة التكافؤ إلى أدنى نقطة في عصابة النقل، حيث يرافقها تناقص لأطياف الجزء التخيلي في المجال الممتد من  $(\text{eV}) [2.5 \text{ إلى } 25]$  إلى أن تنعدم فتكون عصابة التكافؤ خالية من الالكترونات [30].

### الخلاصة العامة

تم في هذا العمل دراسة الخصائص البنيوية و الالكترونية و الضوئية لأكسيد الزنك. و ذلك باستعمال نظرية دالية الكثافة DFT و الاستعانة ببرنامج Siesta، فقد استعملنا تقريب التدرج المعمم (GGA-PBE) من أجل حساب الخواص البنيوية و الالكترونية و شرحها بالتفصيل، كما قمنا بمقارنة نتائجنا بقيم نظرية و تجريبية للتأكد من صحة حساباتنا، و استعملنا تقريبي كثافة الموضوع (LDA) و التدرج المعمم (GGA) من أجل دراسة الخواص الضوئية و تحليل منحنيات الامتصاصية، الانعكاسية، معامل الخمود... الخ.

يمكن تلخيص النتائج المتحصل عليها فيما يلي:

#### 1- الخواص البنيوية:

- هناك توافق جيد بين نتائج حساباتنا لمعاملات البنيوية (ثوابت الشبكة البلورية  $a$  و  $c$ ، و المتغير الداخلي للشكل wurtzit  $\mu$ ، القيمة الأساسية  $c/a$ ) مع النتائج النظرية في المنشورات العلمية باستعمال التقريبين (GGA) (LDA).
- كما لاحظنا توافقا مثاليا بين نتائجنا و النتائج التجريبية السابقة و هذا ما يدل على أن نتائجنا جد دقيقة.
- لقد قمنا أيضا بحساب طاقة تشكل أكسيد الزنك ZnO من أجل كل زوج (Zn\_O) باستعمال تقريب التدرج المعمم (GGA\_PBE) فتحصلنا على القيمة  $10.50 \text{ eV}$  فقمنا بمقارنتها مع نتائج نظرية أخرى فلاحظنا توافقا معقولا مع النتائج النظرية السابقة حيث لا يتجاوز الاختلاف النسبي بين نتائجنا باستعمال (GGA) عن نتائج "L.A.Mancera M.Topsakal".

#### 2- الخواص الالكترونية:

- بينت نتائج الحسابات أن مادة أكسيد الزنك ZnO تنتمي إلى عائلة أنصاف النواقل بموانع أساسية مباشرة.

## الخلاصة العامة

- تم حساب بنية عصابات الطاقة لأكسيد الزنك ZnO من أجل ثوابت الشبكة المتحصل عليها سابقا (  $a=3.284 \text{ \AA}$  )  
 $\alpha=\beta=90.0428^\circ$  /  $\gamma=120.224^\circ$  /  $c=5.339 \text{ \AA}$ .
- توصلنا إلى أن أكسيد الزنك ZnO يملك فجوة طاقة مباشرة و صغير تقدر بـ  $0.68 \text{ eV}$ .
- قمنا بمقارنة قيمة الفاصل الطاقي  $E_g$  مع قيم نظرية و تجريبية فلاحظنا أن نتائجنا قريبة جدا من النتائج النظرية و بعيدة نوعا ما من النتائج التجريبية لأن نظرية دلية الكثافة تقزم من حجم قيمة  $E_g$ .
- بين تحليل كثافة الحالات الالكترونية الكلية و الجزئية لأكسيد الزنك أن المسؤول عن كثافة الحالة المتواجدة في منطقة التكافؤ هو المدار d لعنصر الزنك و المدار p لعنصر الأكسجين.

### 3- الخواص الضوئية:

- تم حساب الجزء التخيلي  $\epsilon_2(\omega)$ ، الامتصاصية  $a(\omega)$ ، الانعكاسية  $R(\omega)$ ، قرينة الانكسار  $n(\omega)$ ، معامل الخمود  $k(\omega)$ ،  
الموصلية الضوئية  $\sigma$ .
- من خلال تحليلنا لمنحنى الامتصاصية بتقريبين LDA و GGA توصلنا إلى أن مادة ZnO تكون شفافة في المنطقة المرئية للمجالين [0.68 إلى 10]، [18 إلى 25] و ممتصة في المنطقة فوق بنفسجية في المجال [10 إلى 18].
- استنتجنا من تحليلنا لمنحنى معامل الخمود أن هناك علاقة عكسية بين معامل الخمود و الامتصاصية.
- وجدنا من خلال تحليل الشكل أعلاه أن منحنى الامتصاصية و منحنى الموصلية الضوئية يتطابقان في أعلى طيف للامتصاص و أعلى ذروة في الموصلية الضوئية متطابقان و هذا ما يؤكد أن مادة ZnO شبه موصل.
- وعند تحليلنا لمنحنى الموصلية الضوئية استنتجنا أن هذه المادة (أكسيد الزنك ZnO) تتصرف تصرف أنصاف النواقل.

- [1] C.W. Bunn, The lattice-dimension of zinc oxide, **47** (5) (1935) pages 835-842.
- [2] R.B.Heller. J. Mc Gannoun and A. H. Weber, Precision determination of the lattice constants of zinc oxide journal of Applied physics, **21** (12) (1950) Pages 1283-1284.
- [3]A. Camino. M. Marezio and A. Santoro, Effect of addition on the lattice parameters zinc oxide, Naturwissenschaften, **44** (12)(1957) pages 348-349.
- [4] A. A. Khan, X-ray determination of thermal expansion of zinc oxide, Acta Crystallographica Section A, **24** (1968) pages 403.
- [5] E. Stefan. Huber, Matti Hellstrom, Michael Probsts, Kersti Hermansson. Peter Broqvist, Large-scale SCC-DFTB calculation of reconstructed polar ZnO surfaces. Surfaces, Surface Science **628** (2014) pages 50-61.
- [6] N. H. Moreira" : Computational studies on functionalized ZnO Surfaces and nanostructures, Thèse de doctorat, Universitat Bremen (2011).
- [7] Fumiyasu Oba, Atsushi Togo, Isao Tanaka. Defect energetics in ZnO, A hybrid Hartree-fook density functional study, Phy, Rev, B77 (24) (2008)pages 245202-6.
- [8] R. Farooq, T.Mahmood. A.W. Anwar. G.N.Abbasi. first-principles calculation of electronic and optical propperties of graphene like ZnO (G-ZnO), Superlattices Microstruct, 90 (2016). pp. 165-169.
- [9] M. Yaakob, N. Hussin, M. Taib, T. Kudin, O Hassan. A. Ali, et al, First principles LDA+U calculation for ZnO materials, Integr Ferroelectr. 155 (2014), pp. 15-22.

- [10] E. Kisi. M. M. Elcombe, u parameters for the wurtzite structure of ZnS and ZnO using powder neutron diffraction. Acta Crystalloger, **C45** (1989) pages 1867-1870.
- [11] D.C. Reynolds. D.C. Look. B.Jogai, C. W. Litton. G. Cantwell. and W. C. Harsch, Valence-band ordering in ZnO, Phys, Rev, **B60** (4) (1999) pages 2340-2344.
- [12] H. Landolt. R. Bornstein. K. H. Hellwege, Dieter Bimberg. M Schulz. Harald Weiss and O, Madelung, Landolt-Börnstein numerical data and functional relationships in science and technology, Group 3, Crystal and solid state physics, Vol 17 Semiconductors, Berlin, Springer (1982).
- [13] G. Yao. G.Fan. F. Zhao. J. Ma. J. Chen. S.Zheng. et al, In assisted realization of p-type C-doped ZnO, a first-principles study, physics B, 407 (2012), pp, 3539-3542.
- [14] J. Wu. Hu. L. Shao. J.Xu. k. Song. P. Zheng , First-principle investigation of K-N- dual-acceptor codoping for p-ZnO, Mater Sci Semicond process, 29 (2015). pp. 245-249.
- [15] A. A. Mohamad, M.S.Hassan, M.K. Yaakob, M.F.M.Taib, F.W. Badrudin, O.H.Hassan, et all, First-principales calculassions on electronic proprties of zinc oxide by zinc-air system, J King saud Univ-Eng Sci, 29 (2017), pp, 278-283.
- [16] F. Decremps, F. Datchi. A.M. Saitta. A. Polian, Phys, Rev, B 68 (2003) 104101.
- [17] H.Karzel, W. Potzel. M. Kofferlein. W. Shiessl. M. Steiner. U. Hiller. G.M. Kalvius. D.W. Mitchel. T.P.Das. P.Blaha. K. Schwarz. M.P. Pasternak, phys, Rev B 53 (1996) 11425.

- [18] M. Topsakal. S. Cahangirov. E. Bekaroglu. and S. Ciraci, First-principles study of zinc oxide honeycomb structures, Phys, Rev, **B80** (23) (2009) pages 235119-15.
- [19] Zhing. Zhu, Theoretical study on Electrical Properties of Nanostructural ZnO, (2008) The japan society of applied physics.
- [20] Jaffe. J.E. Snyder. J.A. Lin. Z. Hess. A.C, LDA and GGA calculation for high-pressure phase transition in ZnO and MgO, Phys, Rev, B **2000**, 62.1660-1665.
- [21] C. Li. W. Guo. Y. Kong and H. Gao, First-principles study of the dependence of ground-state structural properties on the dimensionality and size of ZnO nanostructures, Phys, Rev, **B76** (3) (2007) pages 035322-8.
- [22] P. L. Hansen. J. B. Wagner. S. Helveg. J. R. Rostrup-Nielsen. B. S. Clausen and H. Topsoe, Atom-resolved imaging of dynamic shape changes in supported copper nanocrystals, Science. **295** (2002) pages 2053-2055.
- [23] S. H. Joo. S. J. Choi. I. Oh. J. Kwak. Z. Liu. O. Terasaki and R. Ryoo, Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles, Nature (London), **412** (6843) (2001) pages 169-172.
- [24] J. Wrobel. K.J. Kurzydowski. K. Hummer. G. kresse. J. Piechota, Phy, Rev, B **80**, 155124-1 (2009).
- [25] Y.-N. XU. W.Y. ching, phy, Rev, B **48** (1993) 4335.
- [26] Density functional Theory description of electronic properties of wurtzite Zinc oxide. May 2013. 74(5) p 729-736
- [27] "علالي جمال": مساهمة في دراسة الخواص البنيوية، الإلكترونية، الضوئية، المرورية و الترموديناميكية للمواد السببنيالية ( $\text{SnX}_2\text{O}_4$  (X = Mg, Zn, Cd). مذكرة دكتوراه، جامعة فرحات عباس سطيف 1، (2017).

## مراجع الفصل الثالث

---

[28] "أسامة زيد عبد": دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية NiO، رسالة ماجستير، كلية العلوم جامعة ديالى العراق (2012).

[29] "صديق ردينة عبد الستار الد ليبي": (دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية  $Ni(1-x)Zn_xO$  المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، كلية العلوم جامعة ديالى العراق، (2013).

[30] Muhammad Adnan Kamboh, Ab Initio Calculations on Structural. Electronic and Optical Properties of ZnO in Wurtzite Phase, Article, 13 Mai (2016).



خلاصة :

في هذا العمل قمنا بدراسة بنيوية، إلكترونية و ضوئية لأكسيد الزنك ZnO، و ذلك بالاستعانة بنظرية دالية الكثافة DFT، تمت هذه الدراسة باستعمال برنامج Siesta و استخدام تقريب التدرج المعمم (GGA)، حيث قمنا بحساب ثوابت الخلية الأولية فوجدنا نتائجنا تتفق إلى حد بعيد مع نتائج نظرية و أخرى تطبيقية. كما تم حساب العديد من الخصائص الإلكترونية و الضوئية للمركب ZnO مثل: بنية عصابات الطاقة، كثافة الحالات، الإمتصاصية، الإنعكاسية، قرينة الإنكسار، التخامد... الخ التي بينت أن لهذا المركب ميزات خاصة تمكنه من أن يدرج في تركيب المركبات لإلكترونية و الإلكتروضوئية.

Abstract:

In this work, we have studied the structural, electronic and optical properties of Zinc Oxide ZnO; using the Density Function Theory (DFT). This study was carried out using the Siesta program by using Generalized Gradient Approximation (GGA). Where we calculated the initial cell constants. We found our results are in convenient with theoretical and practical results. Many of the electronic and optical properties of ZnO were also calculated, for example: energy band structure, states density, absorption, reflectivity, refractive index, damping...etc, which showed that this compound has special features that enable it to be included in the synthesis of electronic and optoelectronic compounds.